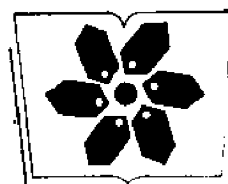
晶体学中的对称群

科学出版社

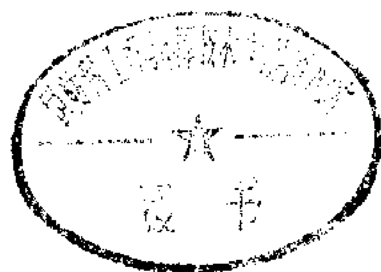




中国科学院科学出版基金资助项目

晶体学中的对称群

王仁卉 郭可信 著



科学出版社

1990

内 容 简 介

晶体学是固体科学的基础，对称性理论是晶体学的理论基础。运用群论可以很方便地研究晶体的对称性.

本书的重点是运用群论讨论晶体的对称性. 全书共十三章，大致可分成三部分. 前三章是基础，介绍了对称操作以及群论中与研究晶体的对称性关系较密切的基本概念和定理. 第四、五、七、八章是全书的主体，用群论推导了晶体学点群、平移群和空间群，介绍了 1983 年出版的"International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry (国际晶体学表，A 卷：空间群对称性)"的主要内容. 其余各章介绍了群论和晶体的对称性在固体科学中的应用，以及晶体学与对称性概念的推广.

本书可作为固体物理(凝聚态物理)、固体化学、材料科学、地质矿物学等学科的研究生教材，也可供上述学科及其它有关学科的师生和科技工作者参考。

晶体学中的对称群

王仁卉　郭可信 著

责任编辑　杨家福　何舒民

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1990 年 10 月第 一 版　　开本：787×1092　1/16

1990 年 10 月第一次印刷　　印张：27 3/4

印数：平 1—800　　插 2

　　　精 1—400　　字数：636 000

ISBN 7-03-001731-5/TB·50 (平)

ISBN 7-03-001732-3/TB·51 (精)

定价：平　装 21.80 元

　　　布脊精装 24.00 元

前　　言

晶体的主要特征是其原子的配置具有周期性及一定的对称性. 广义地说，周期性也是一种对称性，即平移对称性. 在一定的生成条件下，晶体可结晶成为大的单晶体，其外形为多面体，呈现出该种晶体的对称性. 图 0-1 是若干在地壳内形成的天然矿物晶体，图



图 0-1　若干天然晶体实物的照片[1]. 1. 食盐 NaCl; 2. 方解石 $CaCO_3$; 3. 绿柱石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$; 4. 沃罗比耶夫矿，一种粉红色的绿柱石; 5. 翡翠，一种浅绿色的绿柱石; 6. 黄铁矿 FeS_2; 7. 石英 SiO_2; 8. 天河石 $K[AlSi_3O_8]$; 9. 辉锑矿 Sb_2S_3; 10. 红电气石 $(Na, Ca)(Mg, Al)_6[Si_6Al_3B_3(O, OH)_{30}]$; 11. 黄玉 $Al_2(SiO_4)(F, OH)_2$; 12. 巴西黄玉; 13. 透辉石 $CaMg[Si_2O_6]$; 14. 萤石 CaF_2; 15. 赤铁矿 Fe_2O_3; 16. 天青石 $SrSO_4$

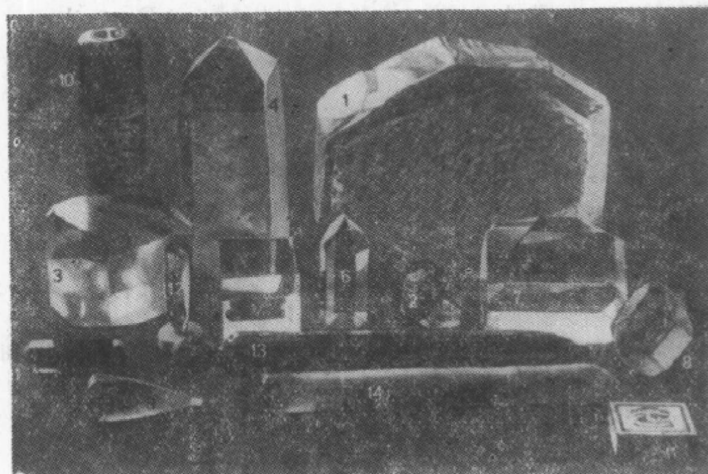
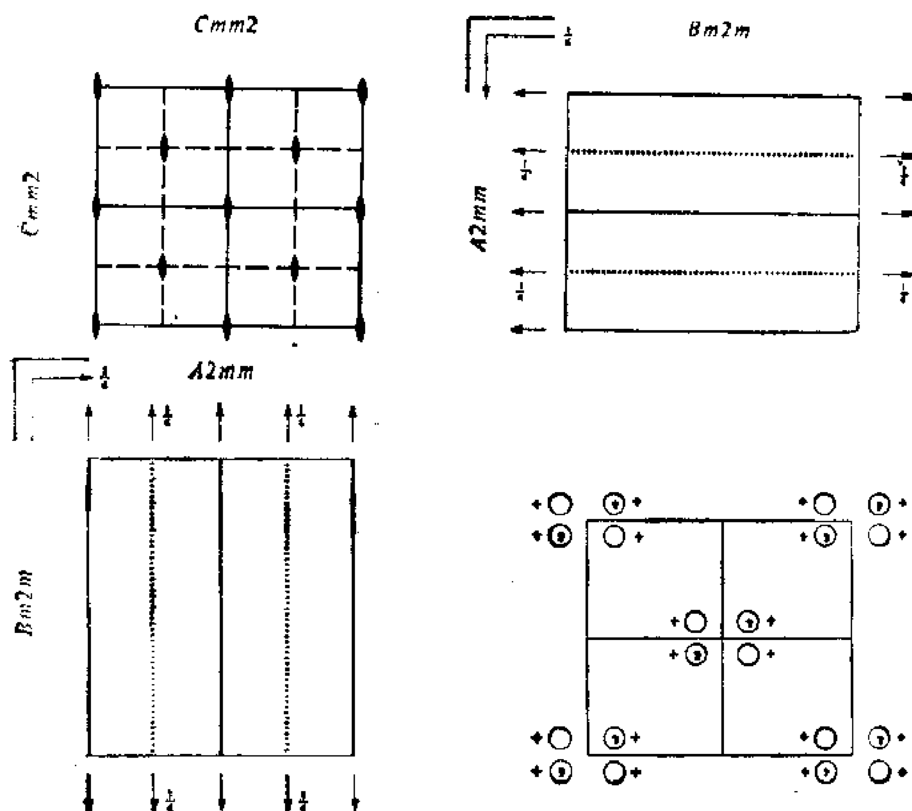


图 0-2　若干人工合成单晶体实物的照片[1]. 1, 2. 石英 SiO_2; 3. 三甘氨酸硫酸盐 $(NH_2CH_2COOH)_3\,H_2SO_4$; 4. 磷酸二氢钾 KH_2PO_4; 5. 氟化锂 LiF; 6. 碘酸锂 $LiIO_3$; 7. α 碘酸 α-HIO_3; 8. 钾矾 $KAl(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$; 9. 红宝石 Al_2O_3 + 0.05%Cr，作为手表的轴承; 10. 激光红宝石 Al_2O_3 + 0.05%Cr; 11. 石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$; 12. 铌酸锂 $LiNbO_3$; 13. 硅 Si; 14. 蓝宝石 Al_2O_3

① $Cmm2$　　C_{2v}^{11}　　$mm2$　　正交晶系

② No. 35　　$Cmm2$　　Patterson 对称性 $Cmmm$

③



④ 原点　在 $mm2$

⑤ 无对称单元　$0\leqslant x\leqslant\frac{1}{4}$; $0\leqslant y\leqslant\frac{1}{2}$; $0\leqslant z\leqslant1$

⑥ 对称操作

对 (0, 0, 0)+组

(1) 1　(2) 2　0, 0, z　(3) m　x, 0, z　(4) m　0, y, z

对 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$+组

(1) $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$　(2) 2　$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, z　(3) a　x, $\frac{1}{4}$, z　(4) b　$\frac{1}{4}$, y, z

图 0-3　空间群 $Cmm2$

空间群图表的简短说明

① **标题** §8-1.

简略 Hermann-Mauguin 符号	Schoenflies 符号	晶类（点群）	晶系
(§7-5)	(§7-5)	(§4-2，§4-3)	(§5-2)

② **空间群序号** 完全 Hermann-Mauguin 符号 (§7-5)　Patterson 对称性 (§8-6)

③ **空间群图** 由对称元素配置图(§8-2，§8-3)和一般位置配置图(§8-2，§8-3)组成。图的个数和类型依赖于晶系，对称元素的图示符号见§1-2和§1-3。

④ **单胞原点** §8-2。给出了原点的位置对称性及相对于对称元素的位置。

⑤ **无对称单元** §8-2。给出无对称单元的一种选取。

⑥ **对称操作** §1-7。列出了把起始点 x, y, z 变换成一般位置的每一点 $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ 的对称操作的几何符号。这种符号描述对称操作的种类，滑移分量或螺旋分量(在括号内)，以及相应的对称元素的位置。

对称操作和相应的一般位置坐标有相同的编号。有心空间群的对称操作按其有心平移矢量分成若干块列出。例如"对 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$+组"条款内列出的是基本对称操作与 C 心平移 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ 组成的复合操作。每一块内的对称操作的编号顺序是相同的。

及其简短说明 (a)

① No. 35 $Cmm2$

② 选用的生成操作 (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$;

(2); (3)

③ 位置

多重性 Wyckoff 字母 点对称性			坐标 $(0,0,0)+\quad\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$	反射条件 一般:
8	f	1	(1) x,y,z (2) $\bar{x},\bar{y},z$ (3) $x,\bar{y},z$ (4) $\bar{x},y,z$	hkl: $h+k=2n$ $0kl$: $k=2n$ $h0l$: $h=2n$ $hk0$: $h+k=2n$ $h00$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$ 特殊: 同上，加上
4	e	$m..$	$0,y,z$ $0,\bar{y},z$	无额外条件
4	d	$.m.$	$x,0,z$ $\bar{x},0,z$	无额外条件
4	c	$..2$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$ $\frac{1}{4},\frac{3}{4},z$	hkl: $h=2n$
2	b	$mm2$	$0,\frac{1}{2},z$	无额外条件
2	a	$mm2$	$0,0,z$	无额外条件

④ 特殊投影的对称性

沿 [001], $c2mm$
$a'=a$ $b'=b$
原点 $0,0,z$

沿 [100], $p1m1$
$a'=\frac{1}{2}b$ $b'=c$
原点 $x,0,0$

沿 [010], $p11m$
$a'=c$ $b'=\frac{1}{2}a$
原点 $0,y,0$

⑤ 最大不同构子群

I [2]$C112(P2)$ (1;2)+
[2]$C1m1(Cm)$ (1;3)+
[2]$Cm11(Cm)$ (1;4)+

IIa [2]$Pmm2$ 1; 2; 3; 4
[2]$Pba2$ 1;2; (3; 4) + $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$
[2]$Pbm2(Pma2)$ 1; 3; (2; 4) + $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$
[2]$Pma2$ 1; 4; (2; 3) + $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$

IIb [2]$Ccc2(c'=2c)$; [2]$Cmc2_1(c'=2c)$; [2]$Ccm2_1(c'=2c)(Cmc2_1)$; [2]$Imm2(c'=2c)$; [2]$Iba2(c'=2c)$; [2]$Ibm2(c'=2c)$ $(Ima2)$; [2]$Ima2(c'=2c)$

⑥ 最低指数的最大同构子群

IIc [3] $Cmm2(a'=3a$ 或 $b'=3b)$; [2]$Cmm2(c'=2c)$

⑦ 最小不同构母群

I [2] $Cmmm$; [2]$Cmma$; [2]$P4mm$; [2]$P4bm$; [2]$P4_2cm$; [2]$P4_2nm$; [2]$P\bar{4}2m$; [2]$P\bar{4}2_1m$; [3]$P6mm$

II [2]$Fmm2$; [2]$Pmm2(2a'=a,\ 2b'=b)$

图 0-4 空间群 $Cmm2$

空间群图表的简短说明

① **简略的标题.**

② **生成操作** §8-3. 这些表中选用的一组生成操作以平移和对称操作的序号（即一般位置坐标的序号)的形式列出. 由这些生成操作的乘幂的乘积可得到一系列的对称操作及一系列的相应的一般位置的坐标.

③ **位置** §8-3和§8-4. 一般 Wyckoff 位置列在上部,往下是特殊 Wyckoff 位置，其多重性依次减小,位置对称性依次增高. 对于一般位置和每一种特殊位置，由左到右依次列出其多重性、Wyckoff 字母、取向关系确定的位置对称性符号、等效位置坐标和反射条件（§8-5). 一般位置坐标的编号与对称操作的编号相应.

④ **特殊投影的对称性** §8-7. 每一空间群列出了沿三个对称方向的正交投影,包括投影方向，投影所得的平面群,投影单胞的轴和原点.

⑤ **最大不同构子群** §8-8.

第 I 类: 同平移子群（t 子群).

第 IIa 类: 同晶类子群（k 子群),空间群的惯用晶胞是有心的,子群失去了某些有心平移.

第 IIb 类: 同晶类子群（k 子群),子群的惯用晶胞比母群的大.

对于第 I 和 IIa 类子群,依次列出: 子群在母群中的指数（在方括号内),采用母群坐标系时子群的 Hermann-Mauguin 符号,子群的惯用的 Hermann-Mauguin 符号(在圆括号内,当它与前者不同时才列出),子群中保留的一般位置的编号.

对于第 IIb 类子群,依次列出: 子群在母群中的指数(在方括号内),采用母群坐标系时子群的 Hermann-Mauguin 符号，子群的基矢 a', b', c' 与母群的基矢 a, b, c 的关系(在圆括号内)，子群的惯用的 Hermann-Mauguin 符号(在圆括号内,当它不同时才列出).

⑥ **最低指数的最大同构子群** §8-8.

第 IIc 类: 最低指数的同晶类子群（k 子群）与母群有相同的标准 Hermann-Mauguin 符号. 所列出的数据与第 IIb 类子群相同.

⑦ **最小不同构母群** §8-8. 若 H 是 S 的最大不同构子群，S 就是 H 的最小不同构母群，这里只区分成第 I (同平移母群)与第 II (同晶类母群)两类. 列出的数据与第 IIb 类子群相同.

及其简短说明（b)

0-2 是若干在实验室人工合成的晶体[1]，其中有些呈多面体的形状，有些则不是（图 0-2 中的晶体 9—14）. 大多数金属晶体不显示反映其对称性的规则外形. 大量天然的和人工合成的固体不是单晶体，而是由许多尺寸、形状、取向都不相同的小晶粒组成的多晶体.

晶体学包括对称性理论、晶体结构及其研究方法、晶体缺陷、晶体生长与人工合成，以及晶体物理等内容. 因此，晶体学是包括固体物理、晶体化学、固体电子学、材料科学、地质矿物学等在内的固体科学乃至高分子物理与化学、分子生物学等学科的基础. 而对称性理论是晶体学的核心和理论基础. 晶体对称操作的集合构成对称群；平移操作的集合构成平移群，描述晶体的周期性；围绕一点的对称操作的集合构成点(对称)群，它决定晶体的宏观特征和宏观物理性能的对称性；在空间里的对称操作的集合称为空间群，它概括了晶体的全部对称性. 运用群论的概念、方法和定理可以很方便地研究晶体的对称性.

本书的重点是运用群论讨论晶体的对称性，同时介绍了从 1983 年出版的"International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry（国际晶体学表，A卷：空间群对称性）"[2] 一书中所载的 230 种空间群的图表中能获得什么信息. 图 0-3，图 0-4 为该书中所载空间群 *Cmm2* 及简短说明. 另外，本书还详细介绍了群论和晶体对称性在固体科学中的应用及晶体学与对称性的概念的推广. 其中广义晶体学和广义对称性的概念在研究准晶体、高分子材料、液晶和生物分子的结构时很有用. 准晶体不具有完全的三维周期性，可能是三维都没有周期性，也可能是二维没有周期性而第三维有周期性，等等. 在没有周期性时，准晶体原子的分布仍有一定的规律性，即具有准周期性. 准晶体可描述为六维空间中周期性的晶体的一部分在三维空间的投影；高分子材料多是在三维空间中仅在统计意义上具有二维或一维周期性.

本书初稿和第二稿分别于 1982 年和 1985 年由武汉大学教材出版科内部印出，并被武汉大学、中国科学院金属研究所、武汉地质学院等单位用作研究生和助教进修班学员教材. 这次正式出版，我们对其又作了一些修改，但不足之处仍在所难免，欢迎广大读者指正. 杨奇斌、吴玉琨等同志对本书手稿提出了不少宝贵意见，汪大海同志帮助绘图，特此致谢.

1) B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

2) T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry, D. Reidel, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

目　　录

第一章 对称操作

§1-1 引　　言[1]

许多物体具有对称性．例如，铅笔围绕它的长轴有对称性，人体相对于他的中平面有对称性，等等．但在本书中我们主要讨论晶体而不是日常生活中其它客体的对称性．晶体不同于其它客体的主要特征在于，晶体是由在三维空间规则地重复排列的原子或原子集团组成的．原子集团的这种规则的重复就是平移对称性的一种形式．我们用点阵描述晶体的平移对称性．所谓点阵就是空间中的点的无限阵列，其中每一阵点代表一个作为基本重复单元的原子集团，所有的阵点都具有相同的环境．图 1-1(a) 表示某具有三维周期性的图案，图 1-1(b) 则是这图案的点阵．我们选任意阵点 O 作为原点，适当的三个

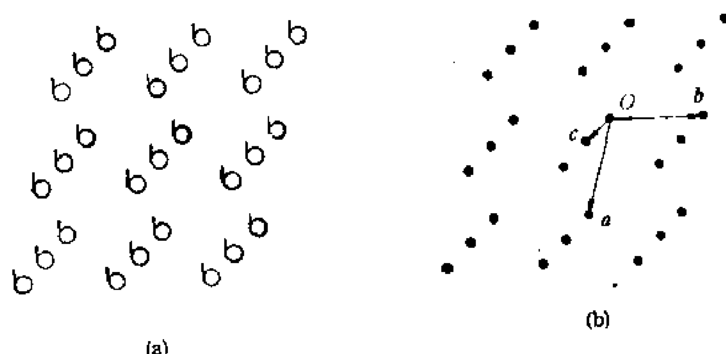


图 1-1　三维周期性的图案 (a) 及其空间点阵 (b)

不共面的矢量 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 作为坐标轴的基矢．这里 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 恰构成作为空间点阵的基本重复单元的平行六面体，我们称这个平行六面体为单胞．如果我们使整个空间点阵沿平移矢量

$$\boldsymbol{t} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$$

平移（这里 u, v, w 为任意整数)，则得到的新的空间点阵恰与平移之前的一样，我们称沿矢量 $\boldsymbol{t}$ 的平移为空间点阵或晶体的一种平移对称操作．

为了进一步了解什么叫对称操作，我们再考虑图 1-2 所示的苯分子 (C_6H_6)．为了简单起见，图中仅绘出了六个碳原子．若把苯分子绕着垂直于分子面的轴

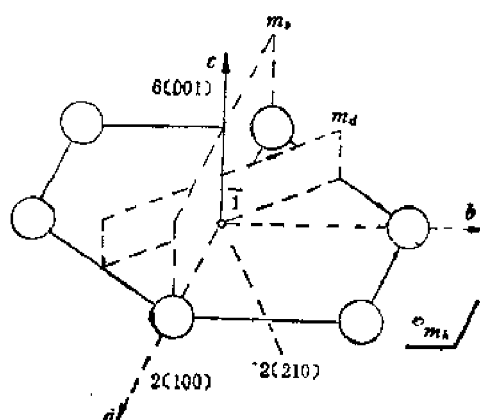


图 1-2　苯分子和它的若干对称操作

(即 $\boldsymbol{c}$ 轴) 旋转 60°，则苯分子与旋转之前完全一样，因此我们可以说，绕着 $\boldsymbol{c}$ 轴旋转 60° 是苯分子的一种对称操作．一般说来，一个分子或一个晶体的某一对称操作定义为这样

的操作，它变换了各原子的位置，但得到的分子或晶体恰与操作之前一样．显然，绕 c 轴旋转 120°，180°，240°，300° 和 360°也是苯分子的对称操作．苯还有绕着其它轴的旋转对称操作以及除旋转之外的其它对称操作．与前述平移对称操作不同，这些操作都是围绕空间中的一个点进行的，即在操作过程中至少有一个空间中的点不移动，因此我们称之为点对称操作．

本章先讨论晶体中的点对称操作（§ 1-2），再讨论非点式操作（§ 1-3）．非点式操作包括螺旋旋转和滑移反映两大类，它们是由点对称操作与平移操作组成的复合操作．点对称操作和非点式操作共有七种类型（§ 1-6）．§ 1-4 和 § 1-5 则讨论晶体中旋转轴的轴次并证明只有这七种对称操作．

晶体中的这些对称操作可用图示符号（§1-2，1-3-1 和 1-3-2 节），Seitz 符号（1-3-3 节），(3×3) 矩阵或 (4×4) 增广矩阵（1-3-3 节），或用国际晶体学表 A 卷[2]中采用的几何符号（1-7-2 节）描述．在 § 1-7 中将介绍这些符号之间，特别是后两种符号之间的关系．

§ 1-2 点对称操作及其矩阵表示[1]

设 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 为坐标轴，它们不一定互相垂直．原则上有两种描述对称操作的方式．一种叫主动操作，操作时使空间中所有的点或位矢相对于固定的坐标轴移动．另一种叫被动操作，操作时让坐标轴移动，但空间中所有的点或位矢保持不动．这里我们仅考虑主动对称操作．此外，我们按照国际晶体学表[2]的习惯，采用右手坐标系，作图时一般让 $\boldsymbol{a}$ 大致朝下，$\boldsymbol{b}$ 朝右，$\boldsymbol{c}$ 从纸面指向读者．设某一位矢 $\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{a}+y\boldsymbol{b}+z\boldsymbol{c}$ 经对称操作 $\boldsymbol{W}$ 的作用后变成位矢 $\tilde{\boldsymbol{r}}=\tilde{x}\boldsymbol{a}+\tilde{y}\boldsymbol{b}+\tilde{z}\boldsymbol{c}$，也就是说，坐标为 $\boldsymbol{x}=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$ 的一点经对称操作 $\boldsymbol{W}$ 的作用后变成坐标为 $\tilde{\boldsymbol{x}}=\begin{pmatrix}\tilde{x}\\\tilde{y}\\\tilde{z}\end{pmatrix}$ 的点．经过点对称操作后的新位置可表为旧位置的矩阵变换：

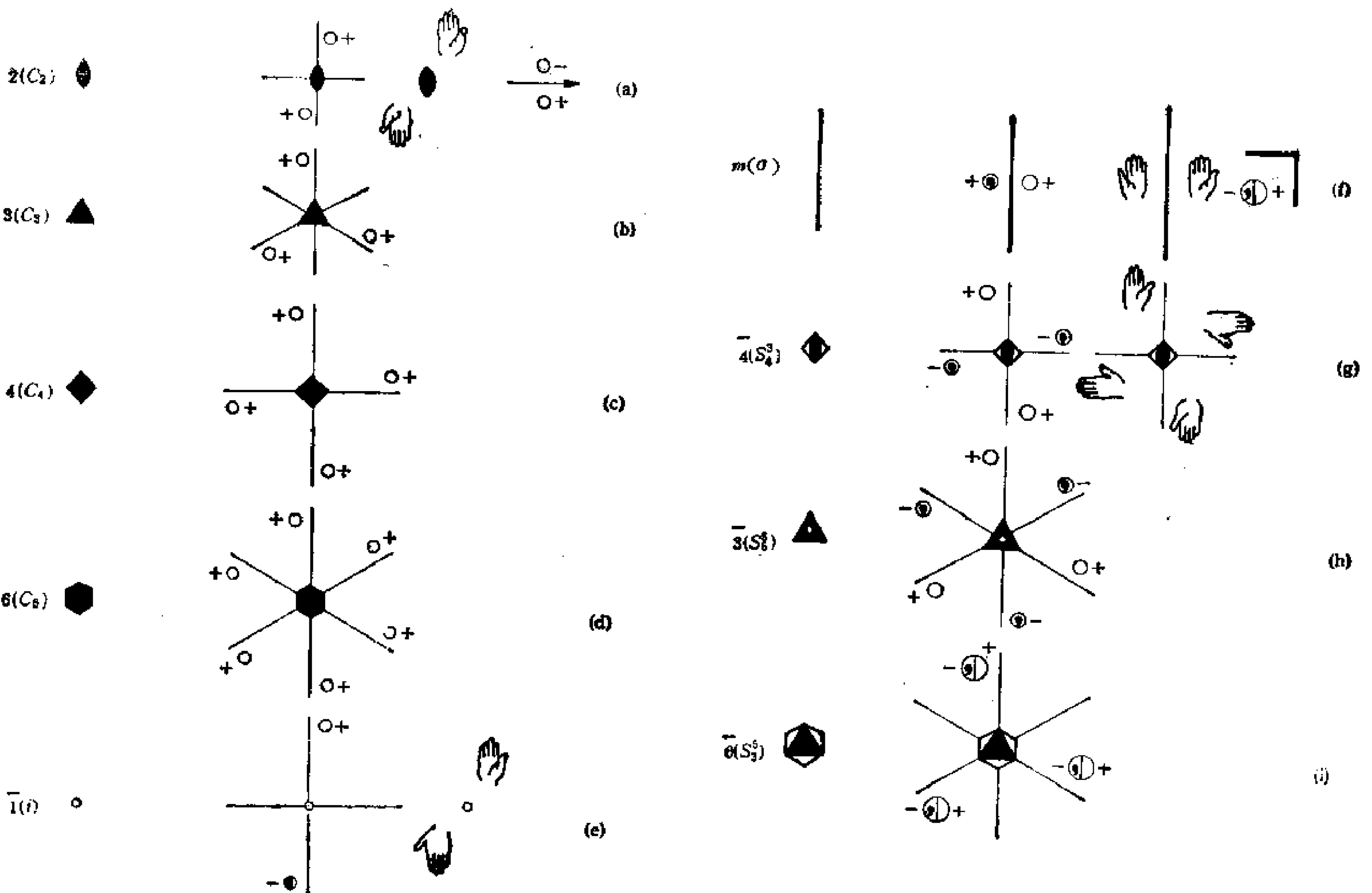
$$\begin{pmatrix}\tilde{x}\\\tilde{y}\\\tilde{z}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}W_{11}&W_{12}&W_{13}\\W_{21}&W_{22}&W_{23}\\W_{31}&W_{32}&W_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}\tag{1-1a}$$

或

$$\tilde{\boldsymbol{x}}=\boldsymbol{W}\boldsymbol{x}\tag{1-1b}$$

这里方程（1-1b）是矩阵方程（1-1a）的简写，$\boldsymbol{W}$ 是点操作的矩阵表示．现在我们较深入地讨论各种点对称操作．

（1）全同操作：就是不施以任何操作．这种对称操作在 Hermann-Mauguin 符号（以下有时简称为 HM 符号）中用 1 表示，在 Schoenflies 符号中用 E 表示．描述这种操作的矩阵是 $\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$，即所谓的单位矩阵或全同矩阵．



$2(C_2)$
$3(C_3)$
$4(C_4)$
$6(C_6)$
$\bar{1}(i)$
$m(\sigma)$
$\bar{4}(S_4^3)$
$\bar{3}(S_6^5)$
$\bar{6}(S_3^5)$
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)

图 1-3　若干点对称操作

(2) 旋转: 是绕着某轴旋转 $2\pi/n$ 角. 按 HM 符号记为 n, Schoenflies 符号为 C_n, 这里 n 称为旋转轴次. 这种操作有时叫做纯旋转，客体的左右手向指关系不变. 而非纯旋转则是旋转与倒反或旋转与反映的复合操作，客体的左右手向指关系改变. 这里只讨论 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 的情况，因为在晶体中只存在这几种旋转，这点将要在 § 1-4 中证明. 为了方便起见，有时我们还用点阵方向指数 [u v w] 标出旋转轴的方向，例如，2 [0 0 1] 表示绕 [0 0 1] 轴(即 c 轴)旋转 π 角的操作.

极 (射) 赤 (面) 投影图是形象描绘对称操作的重要方法. 极赤投影图是这样作出来的: 设 $+z$ 轴与单位球面的交点为北极, $-z$ 轴与单位球面的交点为南极. $+z$ 方向半球面上的某一点 (代表着一个方向) 与南极的连线同 xy 平面的交点就是 $+z$ 方向半球面上该点的极赤投影点，习惯上用一个小圆点来标记. 在 $-z$ 方向半球面上的点则用北极进行投影，习惯上用一小圆圈来标记.

我们还可以用另一种方式来描绘对称操作. 用一个圆圈代表某一客体，例如原子集团. 圆圈旁的"+"号或"−"号分别表示这圆圈在纸面上或纸面下，坐标分别为 $+z$ 或 $-z$. 有逗号的圆圈则表示与无逗号的圆圈具有相反的左右手向指关系，见图 1-3.

图 1-3 示若干点对称操作. 每一种点对称操作的分图中从左到右依次为该点对称操作的 HM 符号(括号内是 Schoenflies 符号)，相应对称元素的符号，以及用这对称操作联系着的图象.

旋转轴垂直于纸面的对称操作 $2(C_2)$ 把图 1-3(a) 中右上方纸面之上的客体(右手或○+)变成图中左下方纸面之上的客体(右手或○+)，于是由这两个客体构成的整体具有点对称性 $2(C_2)$. 相应的对称元素为 2 次轴，用符号 ⬮ 来表示. 若二次轴躺在纸面上，比如说沿 [0 1 0] 方向，则其符号为沿 [0 1 0] 方向的箭头. 与沿 [0 1 0] 方向的二次轴相联系的对称图形则用一个纸面上的圆圈○+与一个纸面下的圆圈⊙−表示. 附录 1 给出了晶体中各种点对称操作的矩阵 $\boldsymbol{W}$, 相应的对称元素的方向，以及坐标为 (x, y, z) 的点经对称操作 $\boldsymbol{W}$ 变换后的坐标 $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$. 例如，对称操作 2[0 0 1] 作用在点 (x, y, z) 上变换成

$$\begin{pmatrix}\tilde{x}\\ \tilde{y}\\ \tilde{z}\end{pmatrix} = (2[0\ 0\ 1])\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-x\\ -y\\ z\end{pmatrix}$$

这就得到点 $(-x, -y, z)$, 与图中所示一致.

下面再讨论对称操作 $3(C_3)$, 用实心三角形▲表示，见图 1-3(b). $3(C_3)$ 是三个在纸面上方同一高度处互成 120° $(2\pi/3)$ 且与 3 次轴等距离的图案的对称操作. 显见，$(3)^2=(3)(3)$ $(C_3^2=C_3C_3)$ 也是这一图案的一种对称操作. 在本书中我们约定: 操作 $\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1$ 表示首先对某客体施以 $\boldsymbol{W}_1$ 操作，紧接着再施以 $\boldsymbol{W}_2$ 操作.

图 1-3(c) 与 (d) 分别描绘对称操作 $4(C_4)$ 与 $6(C_6)$. 注意 $4^2(C_4^2)=2(C_2)$ 也是一种操作，这是下列事实的一个最简单的例子: 某些对称操作的存在意味着其它一些对称操作的存在. 例: 若 $4(C_4)$ 是某晶体或分子的对称操作，则 $2(C_2)$ 以及 $4^3(C_4^3)$ 也是对称操作. 类似地，$3(C_3)$ 暗示着 $3^2(C_3^2)$, 由 $6(C_6)$ 可知 $6^m(C_6^m)$ 也是对称操作，此处 $m=1, 2, 3, 4, 5, 6$, 其中 $6^2(C_6^2)=3(C_3)$, $6^3(C_6^3)=2(C_2)$, $6^6(C_6^6)=1(E)$.

对称操作使客体(原子团和圆圈符号)相对于对称元素移动某一量. 通常总是把圆圈

符号放在一般位置上，也就是说不处于对称元素上．对称操作的效果就是由这一个圆圈产生一组圆圈，它们都处于一般位置上，但它们是对称地互相联系着的，从而得到一组一般等效位置．

(3) 倒反：通过某一中心的倒反操作把右手变为左手，改变了图象的左右手向指关系．其符号为 $\bar{1}$ (i)，它把空间中的点 (x, y, z) 变成点 ($-x, -y, -z$)：

$$(\bar{1})\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}$$

相应的对称元素叫对称中心，记为○，见图 1-3(e)．检查图 1-2 就可以发现，苯分子有一对称中心处于分子中心．

(4) 对一张平面的反映：图 1-3(f) 示对一张平面的反映，或有时称为镜面反映，其 HM 符号为 m，Schoenflies 符号为 σ．借以进行反映操作的平面是称之为镜面的对称元素．反映操作就是从空间某给定点 (x, y, z) 向镜面作垂线，沿此线在镜面另一侧得到等距离的点，这一点是点 (x, y, z) 的镜象．镜面反映会改变图形的左右手向指关系，故图 1-3(f) 中以镜面反映相联系的是左手和右手或有逗号与无逗号的圆圈．为了表示镜面的方向，有时在符号 m 或 σ 后面标以该镜面的法线 [u v w]．例如 m[0 1 0] 表示对法线为 [0 1 0] 的镜面的反映操作，它作用在点 (x, y, z) 上可写为

$$(m\,[0\ 1\ 0])\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

即得到点 ($x, -y, z$)．

图 1-3(f) 中还绘出了以纸面为镜面的情况．由这种镜面反映联系着的两圆圈，一个在纸面之上(○+)，一个在纸面之下(⊙−)；一个圆圈内无逗号，一个有逗号，以表示不同的向指．按国际晶体学表的习惯，这种图案用分成两半的一个圆圈表示，两个半圆分别标以＋和－，一个有逗号，另一个无逗号，见图 1-3(f)．

镜面的 Schoenflies 符号 σ 通常带有足标 h, v 或 d．我们约定 c 轴为铅垂放置的主轴，则 σ_h 是对垂直于这主轴的水平放置的镜面的反映，这里字母 h 来自 horizontal（水平）．对包含有主轴的镜面的反映则记为 σ_v 或 σ_d，这里 v 表示 vertical（铅垂），d 表示 diagonal（对角）．σ_v 指包含主轴与 a 轴的镜面．若主轴为 n 次轴，则由这一张铅垂镜面可推断必存在 n 张由此 n 次轴联系着的铅垂镜面 σ_v，而 σ_d 则处于两相邻 σ_v 面的分角面处．图 1-2 所示之苯分子具有上述三种镜面．m_h(σ_h) 通过分子平面内所有原子的中心，m_v(σ_v) 通过相对的原子，m_d(σ_d) 通过相对的 C—C 键的中点．

(5) 旋转倒反(非纯旋转)：最后这一类操作由于下列两原因而难于理解．首先，Hermann-Mauguin 采用的研究方法与 Schoenflies 的方法不同，以致同一对称操作有不同的名称．Hermann-Mauguin 方法是旋转倒反，而 Schoenflies 方法是旋转反映．本书中我们统称这两种操作为非纯旋转．另一复杂的情况在于，这一类对称操作是复合操作，即为两种操作的乘积．一般说来，当某复合操作是某晶体或分子的对称操作时，该复合操作的两个组成部分本身却不一定是该晶体或分子的对称操作．以下我们分别用两种方法来研究这个问题．

Hermann-Mauguin 方法：这方法中的 n 次旋转倒反操作记为 $\bar{n}$，是 n 次旋转操作与倒反操作两者组成的复合操作(乘积)．在这种具体情况下，先旋转后倒反同先倒反后旋转的效果是一样的．

首先考虑最直观的 $\bar{4}$ (S_4^3)，见图 1-3(g)．括号内的 S_4^3 是同一操作的 Schoenflies 符号，以后再说明它的意义．操作 $\bar{4}$ (S_4^3) 把图中上方纸面之上的右手或具有右手向指的图形＋○变换成图中右方纸面之下的左手或具有左手向指的图形⊙－．重复施以这一操作则得图中下方纸面之上的右手或具有右手向指的图形"○＋"．这说明 $(\bar{4})^2 = 2$．三次施以 $\bar{4}$ (S_4^3) 操作则得图中左方纸面之下的左手或具有左手向指的图形"－⊙"，这对应于操作 $\bar{4}^3$ (S_4)．四次施以此操作后就回到起始的图形，即 $(\bar{4})^4 = 1$ (全同操作)．如果一组原子的配置可用这四个圆圈表示，我们就可说，$\bar{4}$ (S_4^3)，$(\bar{4})^3$ (S_4) 和 2 (C_2) 都是对称操作．请注意：对称操作 $\bar{4}$ (S_4^3) 的存在暗示着 2 次旋转对称操作的存在，因此把这种旋转倒反轴的符号规定为◈．另一方面，对这一组原子的配置，4 (C_4) 和 $\bar{1}$ (i) 本身并不是对称操作．因此，复合操作 $\bar{4}$ (S_4^3) 的确是一种新的对称操作，而具有这种对称性的晶体或分子，组成的 $\bar{4}$ (S_4^3) 的两个操作却不是对称操作．这一点很重要，必须领会．

现在讨论操作 $\bar{3}$ (S_6^5)：参看图 1-3(h)，三次旋转倒反轴的符号是▲．经过六次 $\bar{3}$ 操作后回到起始的圆圈．因此，若某晶体或分子中的原子排列可由这六个圆圈代表，则 $\bar{3}$ 是这晶体或分子的对称操作．由此图显见，具有三次倒反轴 $\bar{3}$ 的客体，也就是既具有三次轴 3，又具有倒反中心 $\bar{1}$ 的客体．

关于对称操作 $\bar{6}$ (S_3^5)，读者可参看图 1-3(i) 自行检验，然后就会发现，对于 $\bar{6}^n$ 中的某些 n，可得到新的操作，对于其它的 n，得到的是过去已讨论过的操作．由图可见，具有六次倒反轴的客体，也就是既具有三次轴 3，又具有水平镜面 m_h 的客体．

此外，$\bar{1}$ (i) 就是在 (3) 中已讨论过的倒反操作，$\bar{2}$ 就是 (4) 中已讨论过的镜面反映操作：$\bar{2} = m(\sigma)$．

Schoenflies 方法：这种方法中的非纯旋转操作由纯旋转操作与对垂直于其转轴的某平面的反映这两种操作组成，它的 Schoenflies 符号是 $S_n = \sigma_h C_n$，m 次重复施以 S_n 操作的复合操作则记为 $S_n^m = (\sigma_h C_n)^m$．

把这一研究方法用于图 1-3(g) 中的 $\bar{4}$ (S_4^3)，可以容易地得到下列关系：

$$S_4 = (\bar{4})^3, \quad S_4^2 = C_2 = (\bar{4})^2, \quad S_4^3 = \bar{4}, \quad S_4^4 = 1 \tag{1-2}$$

Schoenflies 法有个特点，就是每施以一次 S_n 的操作，就按逆时针次序依次得到下一个圆圈．而每施以一次 $\bar{n}$ 的操作，则按顺时针次序依次得到下一个圆圈．对图 1-3(h)，即 $\bar{3}$ (S_6^5) 图，相应的操作是

$$S_6, \quad S_6^2 = C_3, \quad S_6^3 = i, \quad S_6^4 = C_3^2, \quad S_6^5, \ S_6^6 = E \tag{1-3a}$$

$$(\bar{3})^5, \ (\bar{3})^4 = 3, \ (\bar{3})^3 = \bar{1}, \ (\bar{3})^2 = (3)^2, \ \bar{3}, \ (\bar{3})^6 = 1 \tag{1-3b}$$

式 (1-3a) 与式 (1-3b) 中对应的操作是同一对称操作的两种不同写法．与 $\bar{6}$ (S_3^5) 图相应的公式是

$$S_3, \quad S_3^2 = C_3^2, \quad S_3^3 = \sigma_h, \quad S_3^4 = C_3, \quad S_3^5, \ S_3^6 = E \tag{1-4a}$$

$$(\bar{6})^5, \ (\bar{6})^4 = 3^2, \ (\bar{6})^3 = m_h, \ (\bar{6})^2 = 3, \ \bar{6}, \ (\bar{6})^6 = 1 \tag{1-4b}$$

同上，式 (1-4a) 与式 (1-4b) 中对应的操作也是同一对称操作的两种不同名称．

在国际晶体学表 A 卷[2]中有时用 $\tilde{n}$ 表示 n 次旋转反映．$\bar{n}$ 与 $\tilde{n}$ 的关系留待 § 13-5 讨

论。

由式 (1-2) 至 (1-4) 可知，对偶数 m，永远存在着下列关系：

$$S_n^m = C_n^m \tag{1-5a}$$

这是很容易证明的，因为当 m 为偶数时，复合操作中包括有 m 次 C_n 与偶数次反映，而后者的作用恰为全同变换.

在结束点对称操作这一节之前还应指出，每一对称操作的逆操作也必为对称操作.关于逆操作的定义是：若 $AB=1$ (全同操作)，则 A 与 B 互为逆操作，即 $A^{-1}=B$ 或 $B^{-1}=A$. 显然有 $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$. 在表 1-1 中我们列出了 Schoenflies 符号中每种点对称操作的逆操作.

表 1-1 Schoenflies 符号中每种点对称操作的逆操作

	点对称操作	逆 操 作
(1) 纯旋转	C_n^m	C_n^{n-m}
特例	E	E
(3) 非纯旋转，n 为偶数	S_n^m	S_n^{n-m}
特例	i	i
(3) 非纯旋转，n 为奇数	S_n^m	S_n^{2n-m}
特例	σ	σ

在附录 1 中，每一栏的上半部列出的是纯旋转操作 n，每一栏的下半部则是与之相应的非纯旋转操作 $\bar{n}$. 把纯旋转操作 n 的矩阵 $\boldsymbol{W}$ 和变换后的坐标 $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ 反号，就分别得到相应的非纯旋转操作 $\bar{n}$ 的矩阵和变换后的坐标. 纯旋转的矩阵的行列式值为 $+1$，非纯旋转的矩阵的行列式值为 -1. 附表 1(a) 用于立方、四方、正交、单斜、三斜或菱面体坐标系，附表 1(b) 则用于六角坐标系.

图 1-4 说明对坐标为 (x, y, z) 的点施以操作 $6^m(C_6^m)$ 的效果，这里 $m=1, 2, 3, 4, 5, 6$，(x, y, z) 是在六角坐标系中的坐标. 在六角坐标系中，基矢 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 互成 120°. 由图 1-4 可知，把操作 $6^+(C_6)$ 作用到位于 (x, y, z) 的 B 点就得到位于 $(x-y, x, z)$ 的新点 B'，即 $(6^+[0\ 0\ 1])\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x-y \\ x \\ z \end{pmatrix}$. 这可证明如下：$OB'$ 在 $\boldsymbol{a}$ 轴方向的分量为 $A'A''-A'B'=A'A''-AB=x-y$，OB' 在 $\boldsymbol{b}$ 轴方向的分量则为 $OA''=OA=x$. 由此可得 $6^+[0\ 0\ 1]$ 在六角坐标系中的矩阵表示

$$6^+[0\ 0\ 1] = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-5b}$$

因为

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x-y \\ x \\ z \end{pmatrix}$$

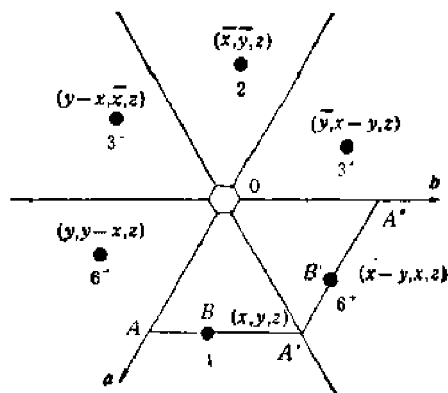


图 1-4 六角坐标系中的一般等效位置

显然在六角坐标系中倒反操作 $\bar{1}$ 的矩阵表示仍为

$$\bar{1}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \tag{1-6}$$

由式 (1-6) 与 (1-5b) 的乘积可得附录 1 中所列 $\bar{6}[0\ 0\ 1]$ 的矩阵表示，用这一方法不难得到附录 1 中所列其它点操作在六角坐标系中的矩阵表示.

请注意对称操作和对称元素这两个概念的区别与联系. 对称操作是围绕一定的几何元素进行的，对称操作据以进行的几何元素叫做对称元素. 例如，n 次旋转操作据以进行的对称元素是 n 次旋转轴， 反映 m 这一操作据以进行的对称元素是镜面 m，倒反操作据以进行的对称元素是对称中心，等等.

§ 1-3 非点式操作:螺旋旋转和滑移反映

在 § 1-2 中我们只讨论了点对称操作，即旋转和旋转倒反（或旋转反映，包括倒反 $\bar{1}$ 和反映 $m=\bar{2}$）. 这些操作的特点是:在每一操作的过程中，空间的某一点(倒反中心，或旋转倒反轴的倒反点)，或某一条直线(转轴)，或某一张平面(镜面)，总之至少有一个空间

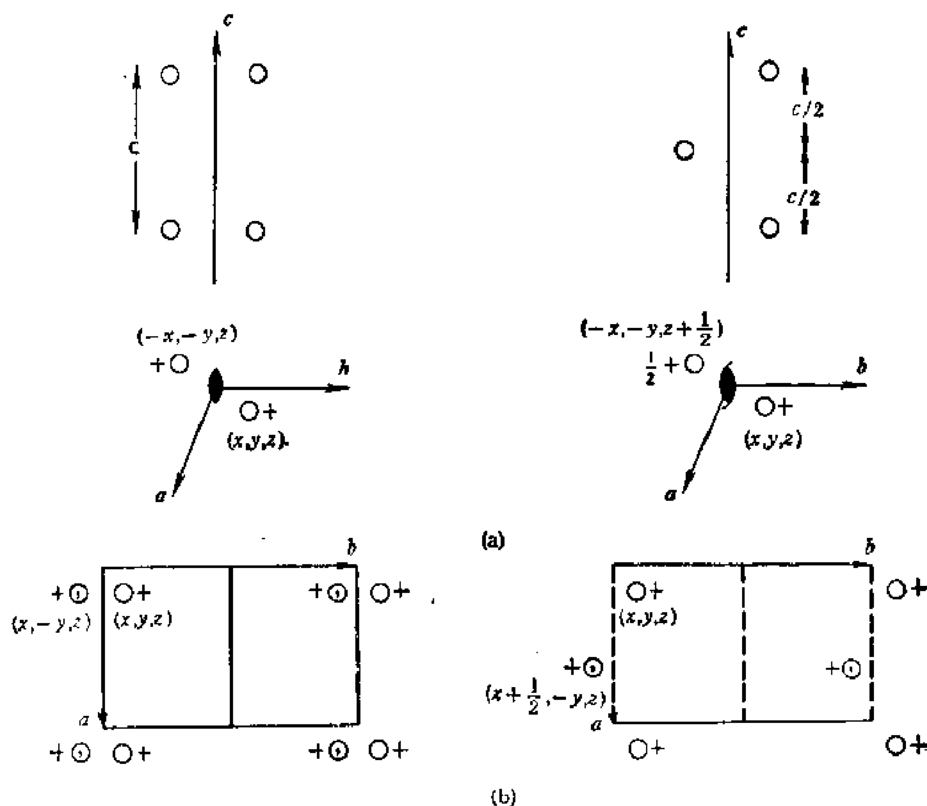


图 1-5 2_1 螺旋旋转与 a 滑移反映

(a) 二次旋转(左)与 2_1 螺旋旋转(右)对比. 转轴过原点平行于 [0 0 1] 方向;

(b) 反映(左)与 a 滑移反映(右)对比. 反映面和滑移反映面位于 $y=0,\frac{1}{2},1$ 处，垂直于 [0 1 0]

中的点，保持不动．重复施以若干次这样的某一个操作后，客体就回到其起始位置．在研究晶体表面的配置的对称性或点阵平面族的配置的对称性等问题时，这样的点对称操作就足够了．但若研究晶体内原子配置的对称性，就必须考虑包含平移的对称操作．对某一点连续施以包含平移的对称操作不能回到起始点，而是在进行了适当次数的这种操作后，得到一个距起始点的距离为点阵平移周期的整数倍的点．

含平移的对称操作又称非点式对称操作，它有两大类，即螺旋旋转和滑移反映．图1-5(a) 对比了二次旋转(左)与 2_1 螺旋旋转(右)两种操作．二次旋转是绕过原点且平行于[0 0 1]方向的轴旋转 180°，把 (x, y, z) 处的原子移到 $(-x, -y, z)$ 处，而 2_1 螺旋旋转则把 (x, y, z) 处的原子移到 $\left(-x, -y, z+\frac{1}{2}\right)$ 处．图 1-5(b) 对比了反映(左)与 a 滑移反映(右)两种操作．位于 $y=0$ 的镜面把 (x, y, z) 点反映到 $(x, -y, z)$ 处，位于 $y=0$ 的 a 滑移反映则把 (x, y, z) 点变换至 $\left(x+\frac{1}{2}, -y, z\right)$ 处．

螺旋轴和滑移面是晶体结构中常见且重要的对称元素，它们能使形状不是球形的分子或原子集团以密堆的方式构成晶体，详见有关晶体结构的专著，如文献[8]．

下面我们详细讨论各种含有平移的对称操作以及描述这些操作的 Seitz 符号和增广矩阵．

1-3-1 螺旋旋转

n 次旋转操作是旋转 $2\pi/n$ 角．对 n 次螺旋旋转则还需指出旋转后沿转轴的平移量，即螺距 τ．螺距不能是任意的，在 n 次操作之后螺距的积累量 $n\tau$ 应该是沿螺旋轴方向点阵周期 t 的整数倍，即 $n\tau=mt$．当 $m=0$ 时没有平移，所以 n 次旋转是 n_m 螺旋旋转当 $m=0$ 时的特例．在一般情况下 $\tau=\frac{m}{n}t$，$0<m<n$，因为其它 m 值时螺距 τ 是 $m<n$ 时的螺距加上周期平移 t 的整数倍．习惯上 n_m 操作表示逆时针旋转 $2\pi/n$ 角并沿螺旋轴正向平移 $\frac{m}{n}t$（右手螺旋)．

图 1-6 表示所有可能的晶体学螺旋轴．图中所有螺旋轴都过原点且平行于 **c**，圆圈旁的 $\frac{2}{3}+$ 表示该圆圈代表的客体沿 **c** 轴的坐标为 $\frac{2}{3}+z$（以平移周期 c 为单位)．

表 1-2 以四次旋转操作 4 和三种四次螺旋旋转操作 4_1, 4_2, 4_3 为例说明了这种情况．

表 1-2

对称操作	4	4_1	4_2	4_3
起始点坐标	x, y, z	x, y, z	x, y, z	x, y, z
操作一次后的坐标	$-y, x, z$	$-y, x, z+\frac{1}{4}$	$-y, x, z+\frac{1}{2}$	$-y, x, z+\frac{3}{4}$
操作二次后的坐标	$-x, -y, z$	$-x, -y, z+\frac{1}{2}$	$-x, -y, z+1$	$-x, -y, z+1\frac{1}{2}$
操作三次后的坐标	$y, -x, z$	$y, -x, z+\frac{3}{4}$	$y, -x, z+1\frac{1}{2}$	$y, -x, z+2\frac{1}{4}$
操作四次后的坐标	x, y, z	$x, y, z+1$	$x, y, z+2$	$x, y, z+3$

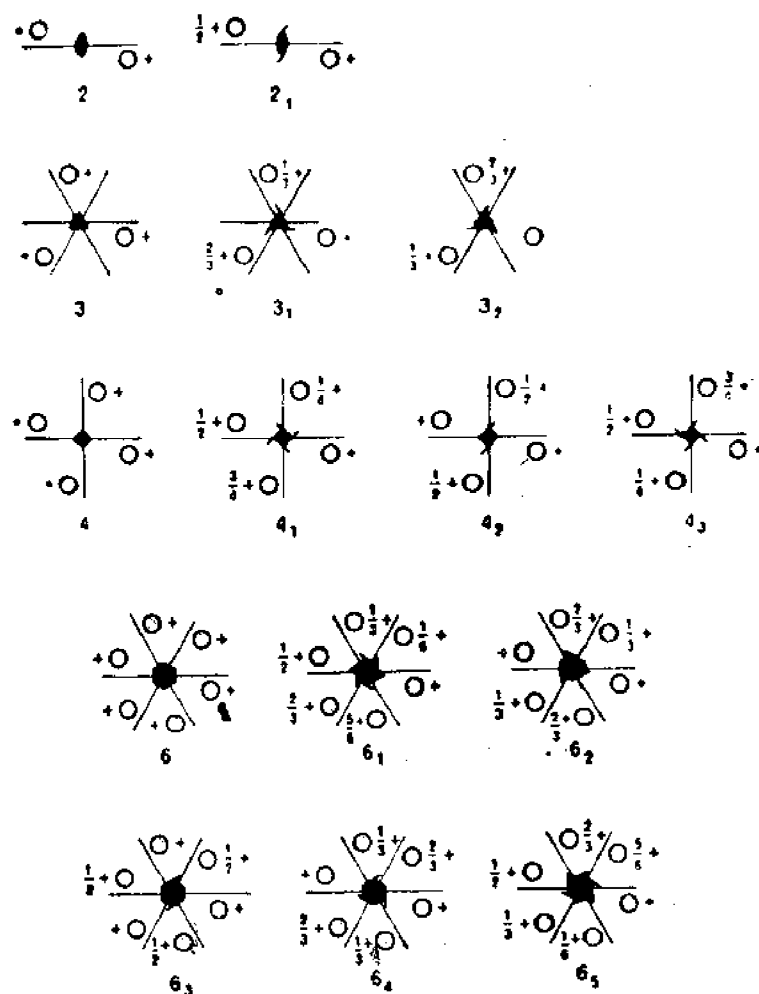


图 1-6 晶体学旋转轴和螺旋旋转轴的符号

由表 1-2 可见，4 次施以 4_m 操作后，得到一个距起始点（x, y, z）的距离为 mc 的点（x, y, $z+m$）。

在螺旋旋转 4_2 和 4_3 的情况下，图 1-6 中把上表所列坐标减去沿 $\boldsymbol{c}$ 方向平移周期的整数倍，例如 4_2 栏内的 $z+1$ 约简为 $+z$，$z+1\dfrac{1}{2}$ 约简为 $\dfrac{1}{2}+z$，等等。

观察图 1-6 可知，4_1 与 4_3 两螺旋轴有相同的螺距 $c/4$，但 4_1 轴是右螺旋，4_3 轴是左螺旋。螺旋轴 4_2 则没有左、右手的区别。一般说来，螺旋轴 n_m 联系着的等效点的配置中，当 $m<n/2$ 时是右螺旋，$m>n/2$ 时是左螺旋，$m=n/2$ 时没有左、右手的区别。

1-3-2 滑移反映

滑移反映是同时进行镜面反映与沿平行于镜面的某方向的平移，平移量是该方向平移周期之半。如同螺旋旋转的情况一样，重复进行滑移反映就产生距离为平移周期的两位置。例如，图 1-5(b) 右部所示平移量为 $\boldsymbol{a}/2$，滑移面垂直于 [0 1 0] 的 a 滑移反映，重复操作两次后产生的新位置较之起始位置移动了 $\boldsymbol{a}$。点阵的周期性要求滑移反映的滑

表 1-3 对称面的符号

(a) 垂直于投影面的对称面

对称面	图示符号	滑移矢量(以平行于和垂直于投影面的点阵平移矢量为单位)	印刷符号
镜　面		无	m
轴　向 滑移面		平行于投影面某方向的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c
轴　向 滑移面		垂直于投影面方向的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c
对　角 滑移面		平行于投影面某方向的 $\frac{1}{2}$ 加上垂直于投影面方向的 $\frac{1}{2}$	n
金刚石 滑移面 (一对面，仅出现于有心晶胞中)		平行于投影面某方向的 $\frac{1}{4}$ 加上垂直于投影面方向的 $\frac{1}{4}$ (箭头指示平行于投影面的方向，此时垂直分量为正)	d

(b) 平行于投影面的对称面

对称面	图示符号[1]	滑移矢量(以平行于投影面的点阵平移矢量为单位)	印刷符号
镜　面	$\frac{1}{4}$	无	m
轴向滑移面		箭头方向的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c
轴向滑移面		任一箭头方向的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c
对角滑移面		箭头方向的 $\frac{1}{2}$	n
金刚石滑移面(一对面，仅出现于有心晶胞中)	$\frac{3}{8}$　$\frac{1}{8}$	箭头方向的 $\frac{1}{2}$。滑移矢量总是面心矢量或体心矢量之半，也就是惯用晶胞的对角线的 $\frac{1}{4}$	d

1) 图示符号旁的数字 $\frac{1}{4}$，$\frac{3}{8}$，$\frac{1}{8}$ 等表示该面相对于投影面的高度(以投影面法向的点阵平移矢量为单位)。

移量是阵点间距之半．滑移方向可平行于晶胞的某一棱边 $\boldsymbol{a}$，或 $\boldsymbol{b}$，或 $\boldsymbol{c}$（轴向滑移），或平行于晶胞的面对角线或体对角线(对角滑移)．对角滑移反映的滑移量通常为晶胞相应对角线长度之半，在金刚石滑移的特殊情况下则为对角线长度的 1/4．但在金刚石滑移的情况下，Bravais 点阵是体心或面心的（关于 Bravais 点阵的概念详见 § 5-1)，这时在有关对角线的中点也是一个阵点,因而金刚石滑移的滑移量仍然是点阵平移周期的一半．

表 1-3 列出了各种对称面的印刷符号、图示符号和滑移矢量．表中仅金刚石滑移面的符号需要说明如下：在表 1-1(a) 中,滑移面垂直于投影面(即绘图的纸面),这时约定 d 滑移的铅垂分量由纸面指向读者，箭头则指示 d 滑移在投影面上的分量的方向．在表 1-1(b) 中,滑移面平行于投影面,这时的 d 滑移方向用箭头直接标出,滑移面相对于投影面的高度则在图示符号旁用数字标出．注意：d 滑移面的面间距是惯用晶体学单胞（简称惯用晶胞,详见 § 2-2 和 § 5-1) 的边长或对角线长度的 1/4，滑移方向则交替取两种对角线方向之一． 这一规律已反映在 d 滑移面的图示符号中，其来由详见 § 1-5 和 8-3-4 节．其它滑移面和镜面的间距都是这些面的垂直方向的平移周期的 1/2．例如,图 1-5(b) 中 $y=0,\ \frac{1}{2},\ 1$ 处都有镜面(左图)或滑移面(右图)．又如，表 1-3(b) 第二行只标出了 $z=\frac{1}{4}$ 处的平行于投影面的镜面，实际上在 $z=\frac{3}{4}$ 处还有一张镜面，但在图示符号中并没有标出,因为这是必然存在的．

1-3-3 Seitz 符号和增广矩阵[1-3]

先施以点操作 $\boldsymbol{W}$（包括纯旋转操作 n 与非纯旋转操作 $\bar{n}$ 两类),再施以平移操作 $\boldsymbol{w}$，这样组成的复合操作用 Seitz 符号记为 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$． 这操作作用在位矢为

$$\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{a}+y\boldsymbol{b}+z\boldsymbol{c}=(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

的点 X 上就得到位矢为

$$\tilde{\boldsymbol{r}}=\tilde{x}\boldsymbol{a}+\tilde{y}\boldsymbol{b}+\tilde{z}\boldsymbol{c}=(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix}$$

的点 $\tilde{X}$．位矢 $\boldsymbol{r}$ 与 $\tilde{\boldsymbol{r}}$ 的系数(即点 X 与点 $\tilde{X}$ 的坐标)构成的 (3×1) 列矩阵，

$$\mathbf{x}=\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad 与 \quad \tilde{\mathbf{x}}=\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix}$$

之间的关系是

$$\tilde{\boldsymbol{x}}=(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})\boldsymbol{x}=\boldsymbol{W}\boldsymbol{x}+\boldsymbol{w} \tag{1-7}$$

对坐标 $\boldsymbol{x}$ 依次施以操作 $(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)$ 和 $(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)$ 得到

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)\boldsymbol{x} &= (\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{x}+\boldsymbol{w}_1) \\ &= \boldsymbol{W}_2(\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{x}+\boldsymbol{w}_1)+\boldsymbol{w}_2=\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{x}+\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1+\boldsymbol{w}_2 \\ &= (\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1+\boldsymbol{w}_2)\boldsymbol{x}\end{aligned}$$

因此，两个操作 $(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)$ 与 $(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)$ 的乘积的表达式是

$$(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1) = (\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{w}_2) \tag{1-8}$$

由式 (1-8) 容易验证 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 的逆操作的下列表达式:

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})^{-1} = (\boldsymbol{W}^{-1}, -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w}) \tag{1-9}$$

对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 也可用 (4×4) 的增广矩阵 $\mathscr{W}$ 表示如下:

$$\mathscr{W} = \left(\begin{array}{ccc|c} & & & w_x \\ & \boldsymbol{W} & & w_y \\ & & & w_z \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \tag{1-10}$$

其左上角的 $\boldsymbol{W}$ 就是附录 1 所载的 (3×3) 的点操作矩阵，其右上角的 (3×1) 的列矩阵

$$\boldsymbol{w} = \begin{pmatrix} w_x \\ w_y \\ w_z \end{pmatrix}$$

代表平移分量，这 (4×4) 的增广矩阵的最下一行永远是 $(0\ \ 0\ \ 0\ \ 1)$。类似地，由点的坐标构成的 (3×1) 的列矩阵

$$\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

也应该增广成为 (4×1) 的列矩阵

$$\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

这样，描述对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 对坐标 $\boldsymbol{x}$ 的变换的方程 (1-7) 就可简写为

$$\tilde{\boldsymbol{x}} = \mathscr{W}\boldsymbol{x} \tag{1-7a}$$

即

$$\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \\ 1 \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{ccc|c} & & & w_x \\ & \boldsymbol{W} & & w_y \\ & & & w_z \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1-7b}$$

两个操作 $(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)$ 和 $(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)$ 的乘积 $(\boldsymbol{W}_3, \boldsymbol{w}_3)$ 的增广矩阵 $\mathscr{W}_3$ 是这两个操作的增广矩阵 $\mathscr{W}_2$ 和 $\mathscr{W}_1$ 的乘积:

$$\mathscr{W}_3 = \mathscr{W}_2\mathscr{W}_1 \tag{1-11}$$

这是因为，一方面，由式 (1-8) 和 (1-10) 有

$$\mathscr{W}_3 = \left(\begin{array}{ccc|c} & \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1 & & \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{w}_2 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

另一方面，由矩阵乘法规则可得到同样结果:

$$\left(\begin{array}{ccc|c} & \boldsymbol{W}_2 & & \boldsymbol{w}_2 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \left(\begin{array}{ccc|c} & \boldsymbol{W}_1 & & \boldsymbol{w}_1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) = \left(\begin{array}{ccc|c} & \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1 & & \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{w}_2 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

例如，旋转操作 $6^+[0\ 0\ 1]$ 与平移操作 $\boldsymbol{w}=\begin{pmatrix}0\\0\\1/6\end{pmatrix}$ 组成的复合操作，即 6_1 螺旋操作，可用 Seitz 符号表示为

$$\left(6^+[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ \frac{1}{6}\right)=\begin{pmatrix}1 & -1 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{6}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{1-12}$$

这矩阵左上角的 (3×3) 矩阵 $\begin{pmatrix}1 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$ 即附表 1(b) 所载六角坐标系中 $6^+[0\ 0\ 1]$ 操作的矩阵．两次施以这样的操作，一方面，应得到 $3_1[0\ 0\ 1]$ 螺旋旋转操作，按附表 1(b)，其 Seitz 符号应为

$$\left(3^+[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ \frac{1}{3}\right)=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0 & 0\\ 1 & -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{3}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

另一方面，求式 (1-12) 所示矩阵的平方也得到同样的结果：

$$\begin{pmatrix}1 & -1 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{6}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -1 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{6}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0 & 0\\ 1 & -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{3}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

最后，由式 (1-11) 容易证明，如果 $(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})$ 的增广矩阵是 $\mathscr{W}$，则其逆操作

$$(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})^{-1}=(\boldsymbol{W}^{-1},\ -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w})$$

的增广矩阵为 $\mathscr{W}$ 的逆矩阵，它可表示为

$$\mathscr{W}^{-1}=\left(\begin{array}{ccc|c} & \boldsymbol{W}^{-1} & & -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w}\\ \hline 0 & 0 & 0 & 1\end{array}\right) \tag{1-13}$$

仍以 6_1 螺旋旋转操作 $\left(6^+[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ \frac{1}{6}\right)$ 为例．一方面，它的逆操作是 $\left(6^-[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ \frac{\bar{1}}{6}\right)$，由附表 1(b)，它的增广矩阵是

$$\begin{pmatrix}0 & 1 & 0 & 0\\ -1 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{6}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

另一方面，把式 (1-12) 所列矩阵代入式 (1-13) 求出它的逆矩阵，也可得出同一矩阵．

§1-4 平移对称对点对称操作的制约

以上两节都提到了晶体中螺旋轴的轴次、晶体点阵中旋转轴的轴次都只可能是 1, 2, 3, 4 和 6 共五种。本节将证明这一结论。

让我们首先证明：如果晶体具有 n_m 螺旋轴，则其点阵具有 n 次旋转轴。

先直观地以 4_1 螺旋轴为例讨论如下。参看图 1-7，设晶体有过 P 点的平行于[0 0 1]的 4_1 螺旋轴，则 P 点周围应有位于 A, B, C, D 处的原子团。设晶体具有某平移周期 $t=PQ$，则 Q 点周围原子团 α, β, γ, δ 等的配置应与 P 点周围一样。现对任意一原子团依次施以 4_1^{-1}, $t=PQ$ 和 4_1 三个操作，由于这三种操作都是该晶体的对称操作，操作变换后所得的原子团仍属于此晶体。例如这三个操作使位于 B 处的原子团依次变换至 A 处、α 处和 U 处；使位于 C 处的原子团依次变换至 B 处、β 处和 V 处；等等。最后得到另一个阵点 R，这阵点周围原子团 T, U, V 和 W 的配置也与阵点 P 周围一样，即矢量 PR 也是该晶体的平移周期，而 PR 恰是 $t=PQ$ 经过 4 次旋转操作变换所得。换句话说，只要晶体具有 4_1 螺旋轴，则其平移周期矢量 t 具有四次旋转对称性，即其点阵具有 4 次旋转轴。

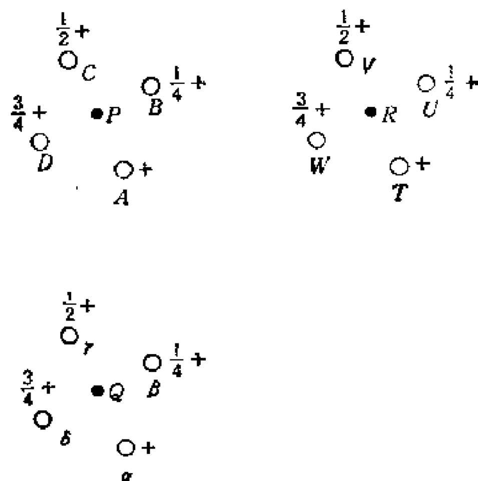


图 1-7 说明具有四次螺旋轴 4_1 的点阵显示四次旋转轴的对称性

这一命题可以用 Seitz 符号更一般性地证明。设 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 是晶体的某一对称操作，$(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{t})$ 是其某一平移操作，显然 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})^{-1}=(\boldsymbol{W}^{-1}, -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w})$ 也是该晶体的对称操作，因而三者之乘积

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{t})(\boldsymbol{W}^{-1}, -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w})=(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{W}\boldsymbol{t})$$

也是该晶体的对称操作。这样，只要 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 是晶体的对称操作，$\boldsymbol{W}$ 就是晶体的周期平移矢量 $\boldsymbol{t}$ 的旋转对称操作，即晶体的点阵的旋转对称操作。

以下我们再证明，晶体点阵中可能存在的旋转轴的轴次 n 只可能取 1, 2, 3, 4 和 6 共五个值。

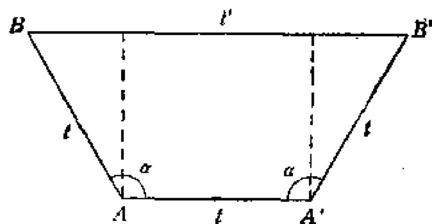


图 1-8 证明晶体中旋转轴的轴次只可能是 1, 2, 3, 4, 6

考虑图 1-8 中相距为单位平移矢量 $\boldsymbol{t}$ 的两阵点 A 和 A'。绕过 A 和 B 的两轴分别施以旋转角为 α 的某一旋转操作 $\boldsymbol{W}$ 和它的操作 $\boldsymbol{W}^{-1}$，就得到新的阵点 B 和 B'。既然 B 和 B' 是阵点，这就要求它们的间距 t' 是基本平移单元的整数倍，即

$$t'=mt$$

这里 m 是整数。由图 1-8 可得

$$t' = -2t\cos\alpha + t$$

综合上述两式可得

$$\cos\alpha = (1-m)/2$$

故 $\cos\alpha$，α 与 $n\ (\alpha = 2\pi/n)$ 仅能分别取下列值：

$$\cos\alpha = -1,\ -\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1$$

$$\alpha = \pi,\ 2\pi/3,\ \pi/2,\ \pi/3,\ 0\ (\text{或}\ 2\pi)$$

$$n = 2,\ \ 3,\ \ 4,\ \ 6,\ \ 1$$

用同样的方法考虑非纯旋转操作，也会得到同样的结论。

旋转轴(包括纯旋转轴和非纯旋转轴两类)的轴次定理还可用解析的方法证明。若选用初基基矢，则晶体中任意点阵矢量的系数 u_1, u_2, u_3 以及经对称操作

$$\boldsymbol{W} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix}$$

变换

$$\boldsymbol{W}\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \\ \tilde{u}_3 \end{pmatrix}$$

后所得点阵矢量的系数 $\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{u}_3$ 都是整数。因此，晶体点阵的对称操作的变换矩阵 $\boldsymbol{W}$ 的系数 W_{ij} 都是整数，当然 $\boldsymbol{W}$ 的迹

$$\mathrm{tr}(\boldsymbol{W}) = \sum_i W_{ii}$$

也是整数。

设某对称操作在某坐标系中用矩阵 $\boldsymbol{W}$ 表示，则经坐标变换

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = \boldsymbol{Q}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

(式中 $\boldsymbol{Q}$ 为坐标变换矩阵)后，该对称操作在新坐标系中的矩阵 $\boldsymbol{W}'$ 可表示为

$$\boldsymbol{W}' = \boldsymbol{QWP} \tag{1-14}$$

这里矩阵 $\boldsymbol{P}$ 是矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 的逆矩阵(见 5-4-2 节)，因此

$$\begin{aligned} \mathrm{tr}(\boldsymbol{W}') &= \sum_i W'_{ii} = \sum_i \sum_j \sum_k Q_{ij} W_{jk} P_{ki} \\ &= \sum_j \sum_k W_{jk} (\boldsymbol{PQ})_{kj} \\ &= \sum_j \sum_k W_{jk} \delta_{kj} = \mathrm{tr}(\boldsymbol{W}) \end{aligned} \tag{1-15}$$

就是说，对称操作的矩阵的迹不随坐标系的选取而改变。

已知在直角坐标系中，绕 z 轴旋转 α 角这一纯旋转操作的矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

其迹为 $1+2\cos\alpha$. 同理，转角为 α 的旋转倒反操作的矩阵的迹是 $-(1+2\cos\alpha)$. 由上所述，它们都应该是整数，由此可得晶体中转轴的轴次只可能是 1，2，3，4 和 6. 文献[4] 用群论讨论了转轴的轴次定理.

既然晶体中螺旋轴的轴次与其点阵中旋转轴的轴次一样，晶体中螺旋轴的轴次也只可能是 1，2，3，4 和 6 这五种. 因此，晶体中可能存在的螺旋轴正是图 1-6 所示的下列 11 种：

$$2_1,\ 3_1,\ 3_2,\ 4_1,\ 4_2,\ 4_3,\ 6_1,\ 6_2,\ 6_3,\ 6_4,\ 6_5$$

必须强调指出，本节证明的是：具有周期性的晶体中的旋转轴和螺旋旋转轴的轴次只可能是 1，2，3，4，6，但这并不意味着宇宙万物只可能具有这几种轴次的对称性. 例如，单个分子(不是由这样的分子构成的晶体)就可能具有五次轴，如二茂络铁分子的对称性是 $\bar{5}m$ (见文献 [8])，具有五次倒反轴 $\bar{5}$. 又如，近年发现的准晶体，不具有完全的三维周期性，因而也可能具有在晶体中不可能存在的其它轴次的对称性，如二十面体相的对称性是 235 或 $\frac{2}{m}\bar{3}\,\bar{5}$，具有五次轴，详见 § 13-6.

§ 1-5　点操作与平移操作的组合[2,5,6]

任意对称操作都可分解为点操作（纯旋转或非纯旋转操作）$\boldsymbol{W}$ 和平移操作 $\boldsymbol{w}$ 两部分，并用 Seitz 符号表示为 $(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})$ 或式 (1-10) 所示的 (4×4) 增广矩阵. 本节将要证明：任意点操作 $\boldsymbol{W}$ 与任意平移操作 $\boldsymbol{w}$ 组成的复合操作不外乎在 § 1-2 与 § 1-3 所述的螺旋旋转(包括纯旋转)、滑移反映和旋转倒反(旋转反映)三类操作，并指出如何求对应于这些复合操作的对称元素(螺旋轴、滑移面、旋转倒反轴及其倒反点)的位置.

1. 纯旋转操作与平移操作的组合

现考虑图 1-9 所示先绕 A 轴转 α 角，然后紧接着沿垂直于 A 轴的某方向平移 $\boldsymbol{w}_l$ 这样一个复合操作. 先过轴 A 作垂直于 $\boldsymbol{w}_l$ 的平面 AA''，让平面 1 与 2 的夹角为 α 且在 AA'' 两侧对称位置. 显然，操作 A_α 把 1 变换成 2，操作 $\boldsymbol{w}_l$ 把 2 变换成 3，复合操作 $(A_\alpha,\boldsymbol{w}_l)$ 把 1 变换成 3. 在复合操作 $(A_\alpha,\boldsymbol{w}_l)$ 作用下，平面 1 与 3 的交线 B 不变. 注意到平面 3 与平面 2 平行，很容易证明：B 轴在 $AA'=\boldsymbol{w}_l$ 的垂直平分面上，$\angle ABA'=\alpha$，B 到 AA' 的距离为 $\frac{w_l}{2}\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2}$. 因此，复合操作 $(A_\alpha,\boldsymbol{w}_l)$ 等效于绕 B 轴旋转 α 角：

$$(A_\alpha,\boldsymbol{w}_l)=B_\alpha \tag{1-16a}$$

这里 B 轴位于 AA' 的中垂面上，距 AA' 的距离

$$BB'=\frac{AA'}{2}\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2} \tag{1-16b}$$

因此，纯旋转操作与垂直平移的组合仍为同一种纯旋转操作，只不过转轴的位置相应地移

动了而已。

任意的平移 $\boldsymbol{w}$ 可分解为垂直平移 $\boldsymbol{w}_l$ 与平行平移 $\boldsymbol{w}_g$ 的和。垂直平移 $\boldsymbol{w}_l$ 使旋转轴位移，平行平移 $\boldsymbol{w}_g$ 与旋转操作的组合正就是 § 1-3-1 讨论的螺旋旋转。因此，任意的纯旋转操作与任意的平移操作的组合是一个螺旋旋转操作，Seitz 符号（$\boldsymbol{W}$，$\boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_g$）是平移量为 $\boldsymbol{w}_g$ 的螺旋旋转操作，螺旋轴 B 与对应于纯旋转操作 $\boldsymbol{W}$ 的转轴 A 的关系如图 1-9 和（1-16b）式所示。

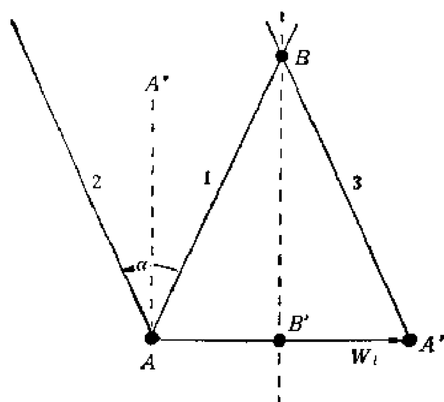


图 1-9　旋转 A_α 与垂直平移 w_l 的组合

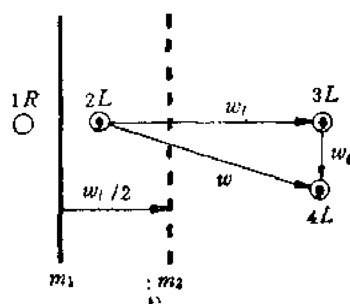


图 1-10　反映与平移的组合

2. 反映与平移的组合

图 1-10 说明对镜面 m_1 的反映与任意平移 $\boldsymbol{w}=\boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_g$ 的组合，这里 $\boldsymbol{w}_l$ 表示平移 $\boldsymbol{w}$ 沿垂直于镜面方向的分量，$\boldsymbol{w}_g$ 表示平行于镜面的分量。m_1 把（1R）变换成（2L），$\boldsymbol{w}_l$ 把（2L）变换成（3L），$\boldsymbol{w}_g$ 把（3L）变换成（4L）。另一方面，若考虑把 m_1 平移 $\boldsymbol{w}_l/2$ 所得镜面 m_2，则 m_2 也把（1R）变换成（3L）。因此，反映 m_1 与平移 $\boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_g$ 组合的结果为滑移反映，但滑移面 m_2 较之原镜面 m_1 已位移 $\boldsymbol{w}_l/2$，滑移量则为 $\boldsymbol{w}_g$：

$$(m_1,\ \boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_g)=(m_2,\ \boldsymbol{w}_g) \tag{1-17}$$

由以上叙述立即可以理解：晶体中镜面或滑移面的间距是镜面或滑移面垂直方向点阵平移周期的 1/2。金刚石滑移仅出现于面心正交、体心四方、面心立方和体心立方四种 Bravais 点阵类型的晶体中(关于 Bravais 点阵的概念详见 § 5-1)。面心或体心平移矢量可分解为垂直于滑移面的分量 $\boldsymbol{w}_l$ 与平行于滑移面的分量 $\boldsymbol{w}_g$ 两部分，其中 $\boldsymbol{w}_l$ 与金刚石滑移组合的结果使得金刚石滑移面的间距为 $w_l/2$，即滑移面垂直方向点阵平移周期的 1/4，而 $\boldsymbol{w}_g$ 则使得相邻金刚石滑移的滑移方向交替地取两种对角线方向之一。8-3-4 节以空间群 $Fddd$(70) 为例进一步具体讨论了这一问题。

3. 旋转反映与平移的组合

借用图 1-9，绕 A 轴旋转 α 角并对位于 $z=0$ 处的镜面的反映这一旋转反映操作 $\tilde{n}_A$ 与任意平移 $\boldsymbol{w}=\boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_g$ 组成的复合操作（$\tilde{n}_A$,$\boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_g$）共由 4 个操作组成，它们依次是 n_A，m_0，$\boldsymbol{w}_l$，$\boldsymbol{w}_g$（m_0 表示对 $z=0$ 处的镜面的反映）。这可用 Seitz 符号表示如下：

$$(\tilde{n}_A, \boldsymbol{w}_l + \boldsymbol{w}_g) = (1, \boldsymbol{w}_g)(1, \boldsymbol{w}_l)(m_0, 0)(n_A, 0)$$

注意到 $\boldsymbol{w}_l$ 平行于镜面 m_0，因而反映 $(m_0, 0)$ 与平移 $(1, \boldsymbol{w}_l)$ 两操作可以交换。注意到本节(1)，(2)两部分关于纯旋转或反映与平移的组合的叙述，我们有

$$\begin{aligned}(\tilde{n}_A, \boldsymbol{w}_l + \boldsymbol{w}_g) &= (1, \boldsymbol{w}_g)(m_0, 0)(1, \boldsymbol{w}_l)(n_A, 0)\\ &= (m_0, \boldsymbol{w}_g)(n_A, \boldsymbol{w}_l)\\ &= (m_1, 0)(n_B, 0) = \tilde{n}_B\end{aligned}$$

这里 m_1 表示对 $z = w_g/2$ 处的镜面的反映，$\tilde{n}_B$ 表示绕 B 轴旋转 α 角并对位于 $z = w_g/2$ 处的镜面的反映这一旋转反映操作。这样，我们就证明了：旋转反映与平移的组合仍为旋转反映，只是对称元素的位置移动了。镜面位移了 $\boldsymbol{w}_g/2$（这里 $\boldsymbol{w}_g$ 是该平移的平行于转轴的分量），旋转轴如式(1-16)那样由 A 移到 B。

倒反操作 $\bar{1} = S_2$ 与平移 $\boldsymbol{w}$ 的组合仍是一倒反操作，只不过倒反中心平移了 $\boldsymbol{w}/2$ 而已。这是上述定理的一个特例。其它旋转倒反操作 $\bar{n}(n \neq 2)$ 也都分别对应于一种旋转反映操作，如 $\bar{3}^+ = \tilde{6}^-$，$\bar{4}^+ = \tilde{4}^-$，$\bar{6}^+ = \tilde{3}^-$，等等。因此，任意旋转倒反操作与平移组成的复合操作仍为旋转倒反操作，但转轴要按旋转反映轴的轴次和式(1-16)平移，而且倒反点的位置也移动了。

国际晶体学表A卷[2]总结了各种基本的对称操作与各种点阵平移矢量组合所得的附加的对称操作和相应的附加的对称元素的位置，并列于该书表4.1.1到表4.1.3中。

§1-6　对称操作的分类

在§1-1，§1-2与§1-3中介绍了7种对称操作，由§1-5可知这些操作组合成的复合操作仍然是这7种操作，即

(1) 倒反 $\bar{1} = \tilde{2}(i)$；

(2) 反映 $m = \bar{2}$（σ 或 S_1）；

(3) 旋转 $n(C_n)$；

(4) 旋转倒反 $\bar{n}$ 或旋转反映 $\tilde{n}(S_n)$；

(5) 平移 $\boldsymbol{t}$；

表1-4　对称操作的分类

一　般　情　况	特　　例	在晶体中可能的操作
螺旋旋转 (n_m, w_g) $\left(w_g = \frac{m}{n}t, t\right.$ 是沿螺旋轴方向的点阵周期$\left.\right)$	平移 t	$n = 1, 2, 3, 4, 6$ $m = 0, 1, 2, \cdots, n-1$
	纯旋转 n	
	螺旋旋转 n_m	
滑移反映 (g, w_g)	反映 m	见表 1-3
	滑移反映 a, b, c, n, d	
旋转倒反 $\bar{n}$ （或旋转反映 $\tilde{n} = S_n$）	反映 $m = \bar{2} = S_1$	
	倒反 $\bar{1} = S_2$	
	旋转倒反 $\bar{n}$（或旋转反映 $\tilde{n} = S_n$）	$n = 1, 2, 3, 4, 6$

(6) 滑移反映 (g, w_g)，这里 g 可以是 a, b, c, n, d 之一;

(7) 螺旋旋转 n_m.

七种对称操作可归纳成三大类，即螺旋旋转(包括平移与纯旋转)、滑移反映(包括反映)、旋转倒反或旋转反映(这两类操作是互相等价的，包括反映和倒反)，见表 1-4. 在晶体中所有可能的对称操作显然仍为上述三大类、七种，但螺旋轴、旋转倒反或旋转反映轴的轴次仅可能为 1, 2, 3, 4, 6 共五种.

对称操作也可按照操作中是否至少有一个点固定以及该操作的点操作部分的矩阵 W 或其行列式值 $\det(W)$ (详见 § 1-7) 分类如图 1—11.

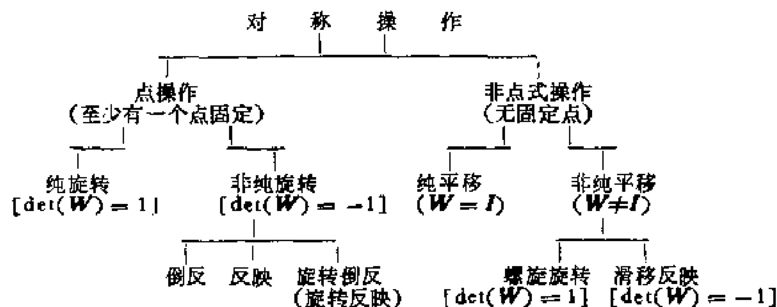


图 1-11 各类对称操作的关系

§ 1-7 国际晶体学表中的对称操作符号[2]

1-7-1 对称操作矩阵与等效位置坐标的关系

通过对称操作而互相联系着的点，称为等效位置. 对某一坐标为 $\boldsymbol{x}=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$ 的任意位置 X 施以对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$，就将它变换至坐标为 $\tilde{\boldsymbol{x}}=\begin{pmatrix}\tilde{x}\\\tilde{y}\\\tilde{z}\end{pmatrix}$ 的位置 $\tilde{X}$:

$$\tilde{\boldsymbol{x}}=(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})\boldsymbol{x}=\boldsymbol{W}\boldsymbol{x}+\boldsymbol{w}$$

已知对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 中的 (3×3) 矩阵 $\boldsymbol{W}$ 和 (3×1) 列矩阵 $\boldsymbol{w}$，可以很容易按照式(1-7)计算出与 X 等效的点 $\tilde{X}$ 的坐标 $\tilde{\boldsymbol{x}}$. 例如，已知

$$\boldsymbol{W}=\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \boldsymbol{w}=\begin{pmatrix}0\\\frac{1}{2}\\0\end{pmatrix}$$

则有

$$\tilde{\boldsymbol{x}}=\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\\frac{1}{2}\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-z\\-x+\frac{1}{2}\\y\end{pmatrix}$$

反之，若已知变换后的坐标 $\tilde{\boldsymbol{x}}$，也容易求得对称操作的矩阵 $\boldsymbol{W}$ 和 $\boldsymbol{w}$ 或其增广矩阵 $\mathscr{W}$.

例如，已知

$$\tilde{x}=\begin{pmatrix}-x+y\\ y\\ -z+\frac{1}{2}\end{pmatrix}$$

则立即可知对称操作的点操作部分为

$$\boldsymbol{W}=\begin{pmatrix}-1 & 1 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

平移部分为

$$\boldsymbol{w}=\begin{pmatrix}0\\ 0\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}$$

其增广矩阵为

$$\mathscr{W}=\begin{pmatrix}-1 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

如 § 1-5 所述，对称操作的平移部分 $\boldsymbol{w}$ 是内禀平移分量 $\boldsymbol{w}_g$（即沿滑移面的滑移分量或沿螺旋轴的螺旋分量）和位置分量 $\boldsymbol{w}_l$（由于对称元素或旋转倒反轴的倒反点不通过坐标原点）两者之和．由于晶体具有周期性，所以往对称操作的平移部分 $\boldsymbol{w}$ 加上任意点阵平移矢量 $\boldsymbol{t}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$ 的系数构成的 (3×1) 列矩阵

$$\boldsymbol{u}=\begin{pmatrix}u\\ v\\ w\end{pmatrix}$$

之后仍为该晶体的对称操作．载入国际晶体学表中的对称操作通常都是平移部分 $\boldsymbol{w}$ 的较小者．平移部分不相同的对称操作的对称元素的位置可能不同，对称操作的滑移分量或螺旋分量也可能不同．我们先在 1-7-2 节介绍国际晶体学表中采用的描述对称操作的类型和向指、并描述相应的对称元素的取向和位置的符号（对称操作的几何符号），再依次介绍由对称操作的代数表示（矩阵）求其几何符号的方法（1-7-3 节）以及由对称操作的几何符号求其矩阵的方法（1-7-4 节）．

1-7-2 对称操作的几何符号

已知对称操作的矩阵，可以很方便地按式（1-7a）或（1-7b）求出这操作把坐标为 $\boldsymbol{x}=\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}$ 的点变换至何处．国际晶体学表 A 卷[2]中所载空间群图表还采用另一种符号

（几何符号）描述对称操作．这种符号以 Hermann-Mauguin 符号为基础，必要时加以修改和补充，它明显地给出了对称操作的种类和向指（逆时针旋转还是顺时针旋转），还给出了该对称操作据以进行的对称元素的位置和取向．现就七种对称操作的几何符号分别叙述如下：

（1）平移用符号 t 表示，t 后的括号内的数字是平移矢量的分量．

例如，$t\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 表示矢量为 $\frac{1}{2}\boldsymbol{a}+\frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ 的平移，即 C 心平移．

（2）纯旋转用数字 $n=2, 3, 4$ 或 6 表示，相应的旋转角是 $360°/n$，其中当 $n=3$, 4 或 6 时用数字右上角的十或一号表示旋转向指．最后是转轴的位置．

例如，$4^+\ \ 0,\ y,\ 0$ 表示绕着直线 $0,y,0$ 正向旋转 $360°/4=90°$．换向话说，转轴通过原点，沿 [0 1 0] 方向，数字 4 及其右上角的十号表示绕着 [0 1 0] 方向的轴逆时针转 90°，即把 0,0,1 点转到 1,0,0 点．

采用右上角的十或一号表示旋转向指的优点是：每一种旋转都有特殊的符号，而不必表示为其它旋转的乘幂．例如，旋转 90°，180° 和 270° 可分别记为 4^+，2 和 4^-，而不必记为 4，4^2 和 4^3．

（3）螺旋旋转的符号类似于纯旋转，但在括号内给出平移的螺旋分量．

例如，$3^-\left(0,\ 0,\ \frac{1}{3}\right)\ \frac{1}{3},\frac{1}{3},\ z$ 表示绕着直线 $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ 往负方向旋转 $360°/3=120°$ $\left(\text{即绕过 } \frac{1}{3},\frac{1}{3},0 \text{ 点的沿 [0 0 1] 方向的轴顺时针旋转 } 120°\right)$ 与平移 $\frac{1}{3}\boldsymbol{c}$ 组成的复合操作．

（4）反映用 m 表示，随后是镜面的位置．

（5）滑移反映一般地可用字母 g 表示，平移的滑移分量写在括号内，随后是滑移面的位置．

例如，$g\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\right)\ x-\frac{1}{4},\ x,\ z$ 是面心立方晶体中的滑移反映，滑移分量为 $\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\right)$，即面心平移 $\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 与沿 c 方向的平移(0, 0, 1) 之和的一半，滑移面垂直于 [1 $\bar{1}$ 0] 方向，过 $\left(0,\ \frac{1}{4},\ 0\right)$ 点．

当滑移分量为 $\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$，$\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$，$\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$，$\left\{\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right\}$ 或 $\left\{\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right\}$，$\left\{\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ 0\right\}$ 或 $\left\{\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right\}$ 时，滑移反映就不用字母 g，而分别用字母 a，b，c，n，d 表示．当滑移反映为 a，b，c 时，其滑移分量已很清楚，就不必再写出了，例如：$a\ \ x,\ y,\ \frac{1}{4}$ 等等．

（6）倒反的符号是 $\bar{1}$，随后是对称中心的位置．

（7）旋转倒反的符号是右上角标以十或一的 $\bar{3}$，$\bar{4}$ 或 $\bar{6}$，随后是旋转倒反轴的位置，最后在分号之后给出倒反点的位置．

例如，$\bar{4}^+\ \ 0,\ \frac{1}{2},\ z;\ 0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{4}$ 表示绕直线 $0,\frac{1}{2},z$ 逆时针转 90°，并对 $0,\ \frac{1}{2}$,

$\frac{1}{4}$ 点倒反.因此,它把 0，0，0 点变换至 $-\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$ 点。

1-7-3 由对称操作的矩阵求其几何符号

在 § 1-4 中已经指出，若坐标变换矩阵为 $\boldsymbol{Q}$, $\boldsymbol{Q}$ 的逆矩阵为 $\boldsymbol{P}$, 则对称操作的矩阵 $\boldsymbol{W}$ 经坐标变换后也应变换成

$$\boldsymbol{W}' = \boldsymbol{QWP}$$

据此可以证明,对称操作的矩阵的迹 $\mathrm{tr}(\boldsymbol{W})$ 不随坐标系的选取而变,见式 (1-15).

在有关线性代数的书(例如文献 [7]) 中指出了矩阵的乘积的行列式等于矩阵的行列式的乘积. 将这定理用于式 (1-14) 可得

$$\begin{aligned}\det(\boldsymbol{W}') &= \det(\boldsymbol{Q})\ \det(\boldsymbol{W})\ \det(\boldsymbol{P}) \\ &= \det(\boldsymbol{QP})\ \det(\boldsymbol{W}) \\ &= \det(\boldsymbol{W})\end{aligned} \tag{1-18}$$

即对称操作矩阵的行列式 $\det(\boldsymbol{W})$ 也不随坐标系的选取而变. 对纯旋转，$\det(\boldsymbol{W}) = +1$；对非纯旋转，$\det(\boldsymbol{W}) = -1$，其中倒反操作的 $\boldsymbol{W} = -\boldsymbol{I}$ ($\boldsymbol{I}$ 为单位矩阵),反映操作的 $\boldsymbol{W} \neq -\boldsymbol{I}$，但 $\boldsymbol{W}^2 = \boldsymbol{I}$.

表 1-5 总结了各类点操作的矩阵的迹 $\mathrm{tr}(\boldsymbol{W})$ 和矩阵行列式的值 $\det(\boldsymbol{W})$. 由表可见,知道了某点对称操作在任意坐标系中的矩阵的迹和行列式的值,就可由表 1-5 判断该点对称操作的种类.

表 1-5 点对称操作矩阵的迹 $\mathrm{tr}(\boldsymbol{W})$ 和行列式的值 $\det(\boldsymbol{W})$

$\det(\boldsymbol{W})$ \ 点对称操作 \ $\mathrm{tr}(\boldsymbol{W})$	−3	−2	−1	0	1	2	3
1			2	3	4	6	1
−1	1	6	4	3	m		

至于对称元素的取向与位置,则需分三种情况讨论如下.

(1) $\boldsymbol{W}$ 对应于反映. 在这种情况下,先计算 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})^2 = (\boldsymbol{I}, \boldsymbol{Ww} + \boldsymbol{w})$ 的平移分量 $\boldsymbol{t} = \boldsymbol{Ww} + \boldsymbol{w}$. 如果 $\boldsymbol{t} = 0$，则 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 是纯反映,镜面的位置由方程

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x} \tag{1-19a}$$

决定. 如果 $\boldsymbol{t} \neq 0$，则 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 对应于滑移反映,其平移的滑移分量 $\boldsymbol{w}_g = \frac{1}{2}\boldsymbol{t}$. 因此,平移的位置分量为

$$\boldsymbol{w}_l = \boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_g$$

滑移面的位置则由方程

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w}_l)\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x} \tag{1-19b}$$

决定.

例如,已知变换后的坐标

$$\tilde{x}=\begin{pmatrix}-y+\frac{1}{2}\\ -x\\ z+\frac{3}{4}\end{pmatrix}$$

可得

$$\boldsymbol{W}=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{w}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\\ \frac{3}{4}\end{pmatrix}$$

由矩阵 $\boldsymbol{W}$ 可计算出

$$\mathrm{tr}(\boldsymbol{W})=1,\ \det(\boldsymbol{W})=-1$$

查表 1-3，可见 $\boldsymbol{W}$ 是反映操作，$(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})$ 则可能是反映或滑移反映．又因为

$$\boldsymbol{t}=\boldsymbol{W}\boldsymbol{w}+\boldsymbol{w}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ -\frac{1}{2}\\ \frac{3}{2}\end{pmatrix}$$

不等于 0，可见是滑移分量为

$$\boldsymbol{W}_t=\frac{1}{2}\ \boldsymbol{t}=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}\\ -\frac{1}{4}\\ \frac{3}{4}\end{pmatrix}$$

的滑移反映．平移的位置分量为

$$\boldsymbol{w}_l=\boldsymbol{w}-\boldsymbol{w}_t=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}\\ \frac{1}{4}\\ 0\end{pmatrix}$$

由方程（1-19b），即

$$\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\frac{1}{4}\\ \frac{1}{4}\\ 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}$$

可得

$$y = -x + \frac{1}{4}, \quad z \text{任意}$$

可见滑移面的位置是 $x, -x+\frac{1}{4}, z$，是金刚石滑移，滑移面垂直于[1 1 0]方向，过 $0, \frac{1}{4}, 0$ 点，其几何符号为 $d\left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) x, -x+\frac{1}{4}, z$。

(2) $\boldsymbol{W}$ 对应于 n 次纯旋转。于是 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 可能是纯旋转或螺旋旋转。为了区分这两种情况，先计算

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})^n = (\boldsymbol{I}, \boldsymbol{t})$$

$\boldsymbol{t}=0$ 说明 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 是纯旋转，转轴可通过解方程(1-19a)确定。若 $\boldsymbol{t} \neq 0$，则 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 为螺旋旋转，平移的螺旋分量 $\boldsymbol{w}_g = \frac{1}{n}\boldsymbol{t}$。于是平移的位置分量为 $\boldsymbol{w}_l = \boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_g$。解方程(1-19b)就可确定螺旋轴的位置。

旋转的向指既可通过观察由对称操作联系着的 X 与 $\tilde{X}$ 两点的几何位置确定，也可用代数方法确定。代数方法的原理是：在转轴上任取两点 P_0 和 P_1，使矢量 $\boldsymbol{v}_1 = \overline{P_0P_1}$ 沿转轴的方向。另任取不在转轴上的某点 P_2，对称操作使 P_2 点变成 P_3 点。对于纯旋转和螺旋旋转，如果旋转向指为正，则矢量 $\boldsymbol{v}_1 = \overline{P_0P_1}$，$\boldsymbol{v}_2 = \overline{P_0P_2}$ 和 $\boldsymbol{v}_3 = \overline{P_0P_3}$ 构成右手螺旋关系，因而混合矢量积 $\boldsymbol{v}_1 \cdot (\boldsymbol{v}_2 \times \boldsymbol{v}_3)$，即 $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$ 和 $\boldsymbol{v}_3$ 的分量构成的矩阵 $(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \boldsymbol{v}_3)$ 的行列式值大于零。

例如，已知

$$\tilde{\boldsymbol{x}} = \begin{pmatrix} -z \\ -x+\frac{1}{2} \\ y \end{pmatrix}$$

可得

$$\boldsymbol{W} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \boldsymbol{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

由矩阵 $\boldsymbol{W}$ 可计算出

$$\mathrm{tr}(\boldsymbol{W}) = 0, \ \det(\boldsymbol{W}) = 1$$

查表1-5可知其为3次旋转轴或螺旋轴。为区别这两种可能性，计算

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})^3 = (\boldsymbol{W}^3, \boldsymbol{W}^2\boldsymbol{w} + \boldsymbol{W}\boldsymbol{w} + \boldsymbol{w}) = (\boldsymbol{I}, \boldsymbol{t})$$

得知其平移分量为

$$\boldsymbol{t} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

可见这是 3 次螺旋轴，其平移的螺旋分量为

$$\boldsymbol{w}_g = \frac{1}{3}\,\boldsymbol{t} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{6} \\ \frac{1}{6} \\ \frac{1}{6} \end{pmatrix}$$

位置分量为

$$\boldsymbol{w}_l = \boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}_g = \begin{pmatrix} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{6} \end{pmatrix}$$

通过解方程（1-19b），即

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

可求得螺旋轴的位置是 $x,\ \frac{1}{3}-x,\ \frac{1}{6}-x$。

为求旋转的向指，取轴上的 $0,\frac{1}{3},\frac{1}{6}$ 和 $\frac{1}{6},\frac{1}{6},0$ 这两点为 P_0 和 P_1，轴外的 $0,0,0$ 点为 P_2，则 P_3 点是 $0,\frac{1}{2},0$。于是

$$\boldsymbol{v}_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{6} \\ -\frac{1}{6} \\ -\frac{1}{6} \end{pmatrix},\quad \boldsymbol{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{6} \end{pmatrix},\quad \boldsymbol{v}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{6} \\ -\frac{1}{6} \end{pmatrix}$$

它们的系数组成的矩阵的行列式为

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{6} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{6} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{6} \\ -\frac{1}{6} & -\frac{1}{6} & -\frac{1}{6} \end{vmatrix} = \frac{1}{72} > 0$$

可见旋转向指为正，于是得这对称操作的几何符号为 $3^{+}\left(-\frac{1}{6},\ \frac{1}{6},\ \frac{1}{6}\right)x,\ \frac{1}{3}-x,\ \frac{1}{6}-x$.

(3) $\boldsymbol{W}$ 对应于旋转倒反．倒反点通过解方程 (1-19a) 求解． 对于 $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ 三种旋转倒反操作，轴的位置通过解方程

$$(\boldsymbol{W},\ \boldsymbol{w})^2\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}$$

即

$$(\boldsymbol{W}^2,\ \boldsymbol{W}\boldsymbol{w}+\boldsymbol{w})\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x} \tag{1-19c}$$

求解．旋转向指的求法类似于纯旋转的情况，但因旋转倒反中包含有一倒反操作，故旋转向指为正时矩阵 $(\boldsymbol{v}_1,\ \boldsymbol{v}_2,\ \boldsymbol{v}_3)$ 的行列式值小于零．

例如，$\tilde{\boldsymbol{x}}=\begin{pmatrix} z \\ -y+\frac{1}{2} \\ -x+\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

$$\Longrightarrow \boldsymbol{W}=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},\quad \boldsymbol{w}=\begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$\Longrightarrow \mathrm{tr}(\boldsymbol{W})=-1,\ \det(\boldsymbol{W})=-1$

$\Longrightarrow$ 四次旋转倒反 $\bar{4}$;

$(\boldsymbol{W},\ \boldsymbol{w})\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}$

$$\Longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\Longrightarrow\ x=y=z=\frac{1}{4}$

$\Longrightarrow$ 倒反点在 $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$;

$(\boldsymbol{W}^2,\ \boldsymbol{W}\boldsymbol{w}+\boldsymbol{w})\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}$

$$\Longrightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\Longrightarrow\ x=z=\frac{1}{4}$, y 任意

$\Longrightarrow$ 位置为 $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$ 的旋转倒反轴；取 P_0 点为 $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$，$P_1$ 点为 $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$，

P_2 点为 0,0,0

$\Longrightarrow P_3$ 点为 $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$$\Longrightarrow \boldsymbol{v}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{4} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{v}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} \\ 0 \\ -\frac{1}{4} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{v}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

$$\Longrightarrow \text{行列式} \begin{vmatrix} 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{vmatrix} = \frac{1}{32} > 0$$

$\Longrightarrow$ 旋转向指为负

$\Longrightarrow \bar{4}^{-} \quad \frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

1-7-4 由对称操作的几何符号求对称操作矩阵

由对称操作的几何符号可知其点操作部分的类型和向指，以及相应的对称元素的取向和位置，查附录 1 就可知道它的矩阵 $\boldsymbol{W}$. 对称操作的几何符号还给出其平移部分的内禀分量（滑移或螺旋分量）$\boldsymbol{w}_g$. 其位置分量 $\boldsymbol{w}_l$ 由方程

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w}_l)\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix}$$

即

$$\boldsymbol{w}_l = (\boldsymbol{I} - \boldsymbol{W})\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} \tag{1-20}$$

决定，式中 $\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix}$ 是旋转倒反操作的倒反点或其它对称操作的任意固定点，可由对称操作的几何符号选出. 于是对称操作的平移分量就可按下式计算：

$$\boldsymbol{w} = \boldsymbol{w}_g + \boldsymbol{w}_l$$

最后，由式 (1-7) 可以求出经 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 操作所得到的点的坐标 $\tilde{\boldsymbol{x}}$.

例如，$4^{-}\left(0, 0, \frac{3}{4}\right) \quad \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, z$

$4^-[0\ 0\ 1] \Longrightarrow$ 由附录 1 得 $\boldsymbol{W}=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$; $x_0=\frac{1}{4}$, $y_0=-\frac{1}{4}$, $z_0=0$ 是操作

4^- $\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}$, z 的一个固定点，也就是说，它是螺旋轴上的某点．故

$$\boldsymbol{w}_l=(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{W})\begin{pmatrix}x_0\\ y_0\\ z_0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & -1 & 0\\ 1 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{4}\\ -\frac{1}{4}\\ 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\\ 0\end{pmatrix}$$

$$\Longrightarrow \boldsymbol{w}=\boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_g=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\\ 0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\ 0\\ \frac{3}{4}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\\ \frac{3}{4}\end{pmatrix}.$$

$$\Longrightarrow \tilde{x}=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\\ \frac{3}{4}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}y+\frac{1}{2}\\ -x\\ z+\frac{3}{4}\end{pmatrix}$$

习　　题

1. 说明非纯旋转操作的 Hermann-Mauguin 符号和 Schoenflies 符号是完全对应的，并给出对应的关系。
2. 用矩阵乘法求：

   (1) 什么操作等于乘积 (2[100]) (4^+[001])?

   (2) 什么操作等于乘积 (4[001]) (2[100])?

   比较这两结果可说明什么？
3. 证明主动操作的矩阵 $\boldsymbol{W}_a$ 与对应的被动操作的矩阵 $\boldsymbol{W}_p$ 之间存在下列关系：

   $$\boldsymbol{W}_a=(\boldsymbol{W}_p)^{-1}$$

   证明这两种操作的次序恰相反，即若 $\boldsymbol{W}_a=\boldsymbol{R}_a\boldsymbol{S}_a$，则 $\boldsymbol{W}_p=\boldsymbol{S}_p\boldsymbol{R}_p$.
4. 若图 1-4 中的 a 与 b 两基矢绕 c 逆时针转 30°，某个一般点在新坐标系中的坐标 (x', y', z') 与在老坐标系中的坐标 (x, y, z) 之间有何关系？试用图解法与适当的矩阵相乘的方法解这问题．
5. 求出立方晶系中绕 [0 1 2] 方向逆时针旋转 90° 这一操作的矩阵．

   提示：利用公式 (1-14).
6. H_2O 分子具有哪四个对称操作？正四棱锥具有哪八个对称操作？
7. 试用图 1-9 证明：若点阵有过 B 点的 n 次轴，这里 B 点不一定是阵点，但 A 是该点阵的某一阵点，则过阵点 A 也有 n 次轴．
8. 证明两个非纯旋转操作的乘积是个纯旋转操作，而逆定理则不成立．

   提示：可利用这两类旋转操作的行列式证明．
9. 已知对称操作的点操作部分的矩阵 $\boldsymbol{W}$ 和平移部分的矩阵 $\boldsymbol{w}$ 如下：

(a) $W=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$, $\quad w=\begin{pmatrix}0\\0\\\frac{1}{2}\end{pmatrix}$;

(b) $W=\begin{pmatrix}-1&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$, $\quad w=\begin{pmatrix}0\\0\\\frac{1}{2}\end{pmatrix}$;

(c) $W=\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$, $\quad w=\begin{pmatrix}0\\0\\\frac{1}{2}\end{pmatrix}$.

请回答:

(1) 这些操作分别把坐标为 $x=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$ 的点变换至何处?

(2) 这些操作的点操作部分各是什么类型的操作? 相应的对称元素是何种取向?

10.已知坐标为 $x=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$ 的点由对称操作变换至下列坐标为 $\tilde{x}$ 的点:

(a) $\tilde{x}=\begin{pmatrix}z\\x\\y\end{pmatrix}$; $\qquad$ (b) $\tilde{x}=\begin{pmatrix}y+\frac{1}{2}\\x+\frac{1}{2}\\-z+\frac{1}{2}\end{pmatrix}$;

(c) $\tilde{x}=\begin{pmatrix}z+\frac{1}{2}\\y+\frac{1}{2}\\-x+\frac{1}{2}\end{pmatrix}$; $\qquad$ (d) $\tilde{x}=\begin{pmatrix}-z+\frac{1}{2}\\-x+\frac{1}{2}\\-y+\frac{1}{2}\end{pmatrix}$.

请回答:

(1) 相应的对称操作的增广矩阵是什么?

(2) 这些操作的点操作部分各是什么类型的操作? 相应的对称元素是何种取向?

11.下列 Seitz 符号各代表绕位于何处的对称元素的何种对称操作? 请用对称操作的几何符号描述:

$(2[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ 0)$, $\left(2[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$, $(2[0\ 0\ 1],\ 1\ 0\ 0)$,

$\left(2[0\ 0\ 1],\ 1\ 1\ \frac{1}{2}\right)$, $\left(3^{+}[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ \frac{1}{3}\right)$, $\left(3^{+}[0\ 0\ 1],\ 0\ 0\ \frac{2}{3}\right)$,

$(3^{+}[0\ 0\ 1],\ 1\ 0\ 0)$, $\left(3^{+}[0\ 0\ 1],\ 1\ 0\ \frac{2}{3}\right)$, $(m[0\ 1\ 0],\ 0\ 0\ 0)$,

$(m[0\ 1\ 0],\ 0\ 1\ 0)$, $\left(m[0\ 1\ 0],\ \frac{1}{2}\ 0\ 0\right)$, $\left(m[0\ 1\ 0],\ 0\ 1\ \frac{1}{2}\right)$.

12. 用矩阵乘法和附录 1 求出下列乘积各代表围绕位于何处的对称元素的何种对称操作？ 请用对称操作的几何符号描述：

$\left(\bar{4}^{+}[0\ 0\ 1],\ \frac{1}{2}\ 0\ 0\right)\left(m[1\ 0\ 0],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$;

$\left(2[0\ 0\ 1],\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)\left(m[1\ 0\ 0],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$;

$\left(\bar{4}^{-}[0\ 0\ 1],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)\left(m[1\ 0\ 0],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$;

$\left(m[0\ 0\ 1],\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)\left(m[1\ 0\ 0],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$;

$(2[1\ 0\ 0],0\ 0\ 0)\left(1,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$;

$(2[1\ 1\ 0],\ 0\ 0\ 0)\left(1,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$.

参 考 文 献

[1] G. Burns and A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, New York, 1978.

[2] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry, D. Reidel Publ. Company, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

[3] H. F. Franzen, Second-Order Phase Transitions and the Irreducible Representation of Space Groups, Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[4] R. S. Knox and A. Gold, Symmetry in the Solid State, Benjamin, New York, 1964, p. 85.

[5] 唐有祺，对称性原理(一)，对称图象的群论原理，科学出版社，1977年.

[6] M. J. Buerger, Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals, Revised Edition, The MIT Press, Cambridge, Massachusects and London, England, 1978.

[7] 武汉大学数学系数学专业编，线性代数，人民教育出版社，1980年.

[8] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin and V. L. Indenbom, Modern Crystallography II, Structure of Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.

第二章 二维晶体学

本章讨论具有二维周期性的二维图象，它可以是三维的晶体沿某一方向的投影，也可以是晶体的表面结构(包括吸附原子或分子的分布). 当然，它们也适用于纺织品或糊墙纸上的图案. 二维周期图象的对称操作有三类. 第一类是平移，用来描述图象的周期性. 第二类是点对称操作，具有周期性的平面图象的点对称操作元素只可能是与此平面垂直的 1, 2, 3, 4, 6 次轴以及过这些旋转轴的镜面 (或称之为镜线) m. 第三类是复合操作，即相对于某线的反映和沿此线平移重复周期之半这两种操作组成的复合操作. 这种复合操作借以进行的线称为滑移线 g (或滑移面). 一个平面对称图象的所有这些对称操作的集合叫二维空间群 (平面群). 而围绕一点的点对称操作的集合叫点群. 总共有 17 种二维空间群，它们对应于 10 种平面点群. 这 17 种二维空间群属于 4 种平面晶系中的 5 种平面点阵. 这些就是本章要讨论的主要内容[1,2,3].

§2-1 10个平面点群

平面图案的围绕一点的对称操作的集合构成平面点群. 例如，围绕一支 4 次轴的 4 个点对称操作 4^+, 2, 4^- 和 1 的集合构成一个平面点群，记为点群 4. 同理，围绕 1, 2, 3, 6 次轴以及围绕镜线 m 的对称操作的集合也分别构成一个平面点群. 以上共是六个平面点群. 为了证明只有 10 个平面点群，必须先讨论镜面与镜面的组合以及旋转轴与过此轴的镜面的组合.

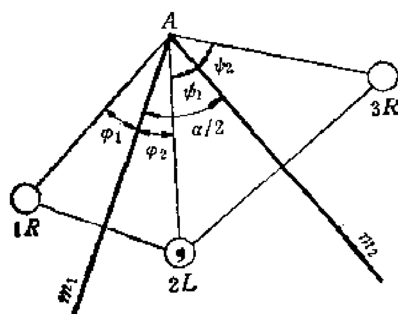


图 2-1 两夹角为 $\alpha/2$ 的镜面 m_1 与 m_2 的组合

两镜面 m_1 与 m_2 的组合示于图 2-1. 设垂直于纸面的两镜面 m_1 与 m_2 的夹角为 $\alpha/2$，其交线 A 也垂直于纸面，某任选的起始点为 $1R$. 这里 R 表示类似于右手的点，与用 L 表示的点呈对映关系. 于是 m_1 把 $1R$ 变成 $2L$, m_2 把 $2L$ 变成 $3R$. 因而复合操作 $(m_2)(m_1)$ 把 $1R$ 变换成 $3R$. 由镜面反映的几何显然有:

A 至 $1R$ 的距离 = A 至 $2L$ 的距离 = A 至 $3R$ 的距离，且 $\varphi_1=\varphi_2$, $\phi_1=\phi_2$. 因此，把 $1R$ 变换成 $3R$ 就是绕 A 轴旋转 $\varphi_1+\varphi_2+\phi_1+\phi_2=2(\varphi_2+\phi_1)$ 角，即旋转 α 角:

$$\underbrace{(m_2)\cdot(m_1)}_{\text{夹角为 } \alpha/2}=A_\alpha \tag{2-1}$$

即夹角为 $\alpha/2$ 的两镜面反映组合的结果恰是绕这两镜面交线旋转 α 角.

把式 (2-1) 等号两边左乘 m_2 即得

$$(m_1)=(m_2)(A_\alpha) \tag{2-2}$$

即绕 A 轴旋转 α 角与对过 A 轴的某镜面 m_2 的反映组成的复合操作恰是对过这转轴的另一镜面 m_1 的反映，这两镜面的夹角为 $\alpha/2$。

因此，镜面与镜面组合以及镜面与旋转轴的组合所得的平面点群也就是 1，2，3，4，6 共五个旋转轴分别与镜面组合所得的平面点群，它们是 m，$2mm$，$3m$，$4mm$ 与 $6mm$ 共五个平面点群，此外再不可能有新的组合的结果。这样推导出来的共十个平面点群及各自所包含的对称操作列于表 2-1。表中所列对称操作均采用 Hermann-Mauguin 符号，其中"2 个 4"表示两个 4 次旋转类型的操作，即 4^+ 与 4^-；"2 个 m_e"和"3 个 m_e"分别表示两个和三个镜面反映操作，它们借以进行的镜面之间的夹角 $\alpha = 2\pi/n$，n 是旋转轴的轴次。如上所述，转角为 $\alpha = 2\pi/n$ 的 n 次轴与过这轴的镜面 m_2 组合的结果得到新的镜面 m_1，它与 m_2 的夹角为 $\alpha/2$。表 2-1 中所列 m_d 即表示对这样的镜面的反映。当旋转轴的轴次为奇数时，即对于点群 m 与 $3m$，这两套镜面重合；当旋转轴的轴次为偶数

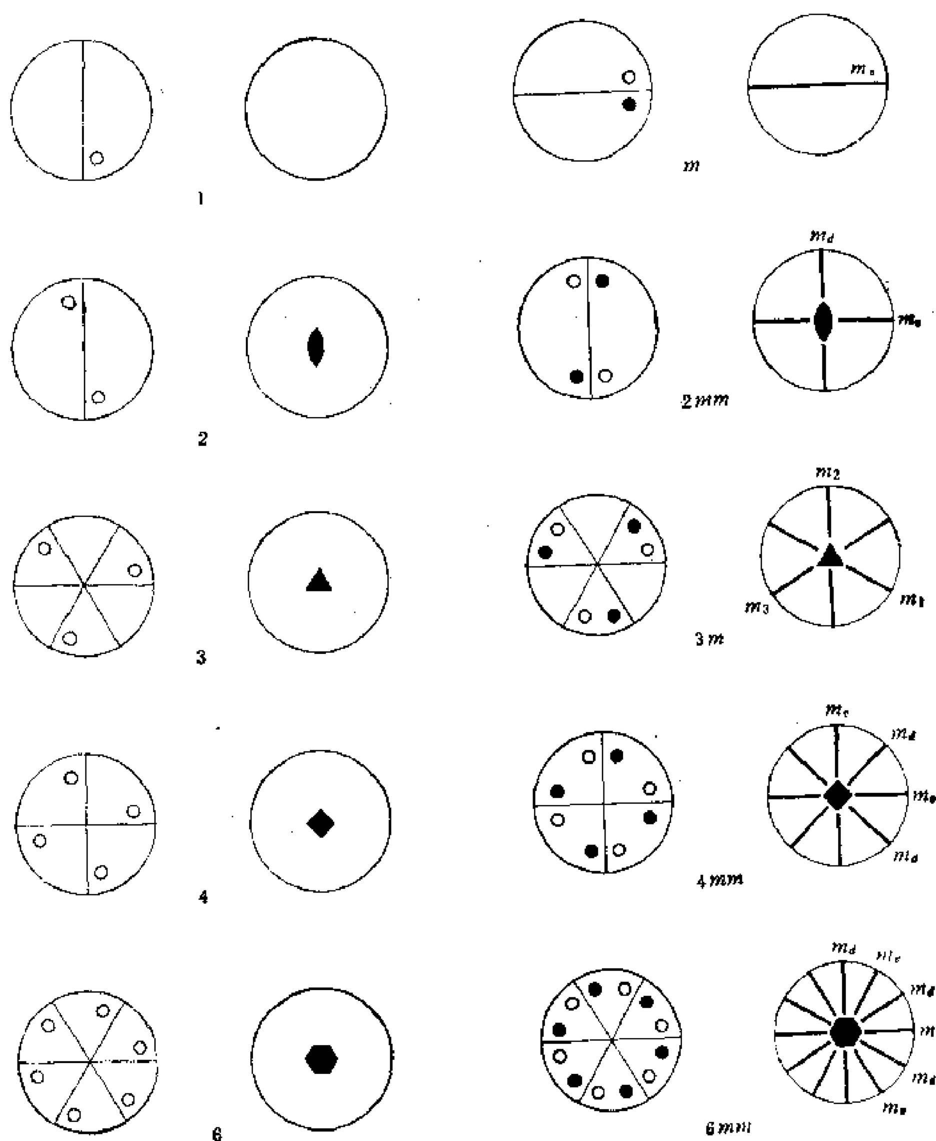


图 2-2 平面点群中等效点(左图)和对称元素(右图)的配置

时，表 2-1 最右栏还列出了这两套镜面相互之间的夹角，点群的符号也相应地要写两个 m，即 $2mm$，$4mm$ 和 $6mm$，而不能简单地写为 $2m$，$4m$ 和 $6m$。

图 2-2 表示十个平面点群. 对于每一个点群，左图给出等效点的配置，右图则给出对称元素的配置. 图中用实心圆与空心圆代表互成对映关系的客体，并清楚地标出了 m_v 与 m_d 两套镜线.

1983 年出版的国际晶体学表 A 卷[1]表 10.2.1 所载 10 个二维晶体学点群的图表中含有比图 2-2 更多的信息，详见本书 § 4-8。

表 2-1 平面点群

对称元素的组合	点群符号（HM 符号）	对称操作	相邻两套镜面间夹角
1	1	1	
1 和 m	m	1, m_v	
2	2	1, 2	
2 和 m	$2mm$	1, 2, m_v, m_d	90°
3	3	1, 3^+, 3^-	
3 和 m	$3m$	1, 2 个 3, 3 个 m_v	
4	4	1, 2 个 4, 2	
4 和 m	$4mm$	1, 2 个 4, 2, 2 个 m_v, 2 个 m_d	45°
6	6	1, 6^+, 6^-, 3^+, 3^-, 2	
6 和 m	$6mm$	1, 2 个 6, 2 个 3, 2、3 个 m_v, 3 个 m_d	30°

§ 2-2 5个平面点阵

平移操作与点操作是相互制约的. 平移操作对点操作制约的结果，使得晶体中对称轴的轴次只有 1, 2, 3, 4, 6 五种，因而只有十个晶体学平面点群. 另一方面，点操作对平移操作制约的结果，使得对应于任一个点群只有某几种点阵类型. 本节将详细讨论这一问题并据以推导出 5 个平面点阵（图 2-3）.

首先，点群 1 对点阵类型无任何限制，与它相协调的平面点阵是斜交点阵 [图 2-3(a)]，但斜交点阵也具有 2 次对称轴（对应于位矢为 $\boldsymbol{t}$ 的阵点，必存在一个位矢为 $-\boldsymbol{t}$ 的阵点），故与点群 2 相协调的平面点阵也是斜交点阵.

其次，4 次轴要求阵点呈正方网格分布，故与点群 4 相协调的平面点阵是正方点阵，见图 2-3(b). 由图 2-3(b) 显见，正方点阵不但具有 4 次对称性，还具有 $4mm$ 对称性，故也是与点群 $4mm$ 相协调的平面点阵.

再者，3 次轴与 6 次轴都要求阵点呈等边三角形网格分布，而且这样的平面点阵（称为六角点阵）也具有 $3m$ 与 $6mm$ 对称性.

剩下的只需考虑与点群 m 和 $2mm$ 相协调的平面点阵. 考虑任一不在镜面 m 上的阵点，例如图 2-4 中的 A 或 B 点，经 m 镜面反映后由它得到另一阵点（图 2-4 中的 A' 或 B'），这一对点决定了一个点列（AA' 或 BB'），这点列垂直于镜面 m. 因为这点列上的阵点是相对于 m 呈镜面对称关系的，所以只有两类垂直于镜面的点列：(1) 点列中有一个阵点在镜面上，如图 2-4(a) 中的点列 AA_0A'；(2) 镜面在点列中两相邻阵点连线的

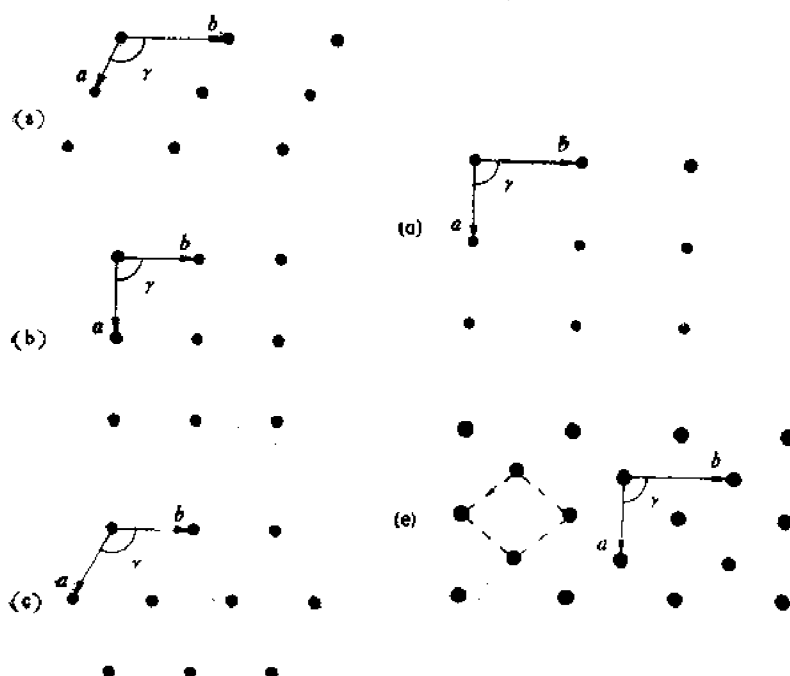


图 2-3 五个平面点阵

(a) 斜交点阵 (mp); (b) 正方点阵 (tp); (c) 六角点阵 (hp); (d) 简单矩形点阵 (op); (e) *c* 心矩形点阵 (oc). 虚线框出初基单胞

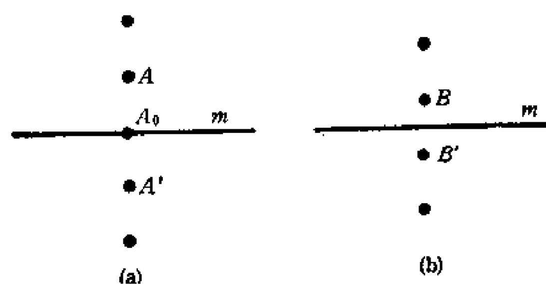


图 2-4 镜面 *m* 和垂直于此镜面的点列的关系

中垂面处，如图 2-4(b). 因此，与平面点群 *m* 相协调的点阵有两个，一个由同一类型的点列构成，见图 2-3(d)，叫简单矩形点阵；另一个由交替出现的两类型的点列构成，见图 2-3(e)，叫 *c* 心矩形点阵. 由图 2-3(d) 与 (e) 显见这两种点阵也具有 2*mm* 对称性.

因此，与 10 个平面点群相协调的平面点阵共有 5 个，见表 2-2，即平行四边形的斜交点阵，正方形的正方点阵，120° 菱形的六角点阵，矩形点阵以及菱形的 *c* 心矩形点阵. *c* 心矩形点阵可以取菱形单胞，如图 2-3(e) 中虚线所示. 这种单胞叫初基单胞. 每个初基单胞内只含一个阵点. 但为了充分反映点阵所具有的对称性，习惯上取矩形单胞，如图 2-3(e) 中实线所示. 此时每单胞内有两个阵点，一个在矩形的顶角，另一个在矩形的中心，即垂直于 *c* 轴(转轴)的 (0 0 1) 面的中心，故称之为 *c* 心矩形点阵. 这样的含有不只一个阵点的单胞叫非初基单胞. 能充分反映点阵的对称性的单胞叫惯用晶胞，它可以是

初基的，也可以是非初基的．根据惯用晶胞的形状，可以把平面对称图象分成 4 个晶系，见表 2-2．

表 2-2　5 个平面点阵和 4 个平面晶系

平面晶系	点阵类型及其符号	点阵的点群	相协调的点群	惯用晶胞形状
斜交	斜交点阵　(mp)	2	1, 2	平行四边形，$a \neq b$，γ 任意
矩形	简单矩形点阵　(op)	2mm	m, 2mm	矩形，$a \neq b$，$\gamma = 90°$
	c 心矩形点阵　(oc)	2mm		
正方	正方点阵　(tp)	4mm	4, 4mm	正方形，$a = b$，$\gamma = 90°$
六角	六角点阵　(hp)	6mm	6, 6mm, 3, 3m	120° 菱形，$a = b$，$\gamma = 120°$

注：平面点阵类型的符号由两个小写字母组成．前一字母代表晶系：m 代表单斜或斜交晶系，o 代表正交或矩形晶系，t 代表四方或正方晶系，h 代表六角晶系．后一字母代表惯用晶胞中点阵有心的类型：P 代表无心，即初基，c 代表有心．

§ 2-3　平面点操作与平面点阵的平移的组合

为了系统推导二维空间群，必须利用 § 1-5 的结果依次研究 n 次轴的各种旋转操作 $n, n^2, \cdots, n^{n-1}$，以及镜面反映 m 与平面点阵中各种平移组合的结果．实际上我们只需研究这些点对称操作与在初基单胞内的平移 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ 以及 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ 三者的组合就够了．

1. 2 次轴

图 2-5(a) 表示一个基矢为 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 的单胞，过阵点 A 有一 2 次轴，与此 2 次轴相联系的旋转操作是全同操作 I 和 A_π（绕 A 轴转 π 角）．按式 (1-16) 有

$$(A_\pi, \boldsymbol{a}) = B_\pi$$
$$(A_\pi, \boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}) = C_\pi$$
$$(A_\pi, \boldsymbol{b}) = D_\pi$$

这意味着，一支在单胞的顶点 (0, 0) 的 2 次轴与平面点阵相互作用的结果产生了另外三支不与它等价的 2 次轴[见图 2-5(b)]：一支在单胞的中心 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$，另两支在单胞两棱边的中点 $\left[\left(0, \frac{1}{2}\right)\text{与}\left(\frac{1}{2}, 0\right)\right]$．当然，平面点阵内还有许许多多 2 次轴，它们是上述四支 2 次轴平移 $u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}$ 后所得，分别与这四者之一等价．此处 u 与 v 是整数．

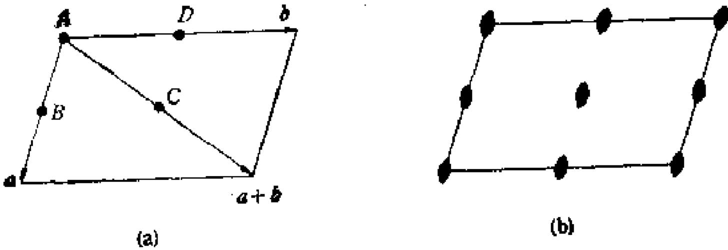


图 2-5　2 次旋转与平面点阵平移的组合
(a) 组合的推导；(b) 斜交点阵中的旋转轴

2.4 次轴

图 2-6(a) 示一个基矢为 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 的正方形单胞，过阵点 A 有支 4 次轴，与它相联系的旋转操作是 1，$A_{\pi/2}$，A_{π}，$A_{-\pi/2}$，按式 (1-16) 有：

$$(A_{\pi/2},\ \boldsymbol{a}) = C_{\pi/2}$$
$$(A_{\pi},\ \boldsymbol{a}) = B_{\pi}$$
$$(A_{\pi},\ \boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}) = C_{\pi}$$
$$(A_{-\pi/2},\ \boldsymbol{b}) = C_{-\pi/2}$$
$$(A_{\pi},\ \boldsymbol{b}) = D_{\pi}$$

这些式子中绕 C 轴的三个旋转操作 $C_{\pi/2}$，C_{π} 和 $C_{-\pi/2}$ 表明 C 是 4 次轴．同理，B 与 D 都是 2 次轴．4 次轴与正方点阵组合的结果见图 2-6(b)，互不等价的轴是两支 4 次轴，一支在单胞顶点 (0，0)，一支在单胞中心 $\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$，以及两支在单胞棱边中心 $\left(0,\ \frac{1}{2}\right)$ 与 $\left(\frac{1}{2},\ 0\right)$ 的 2 次轴．

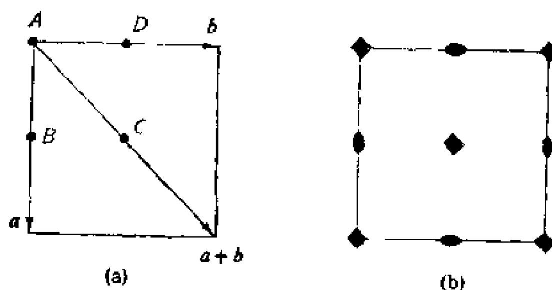


图 2-6　4 次旋转与正方点阵平移的组合
(a) 组合的推导；(b) 正方点阵中的旋转轴

3.3 次轴和 6 次轴

用类似的推导方法可得到 3 次轴和 6 次轴分别与六角点阵组合后的结果，分别见图

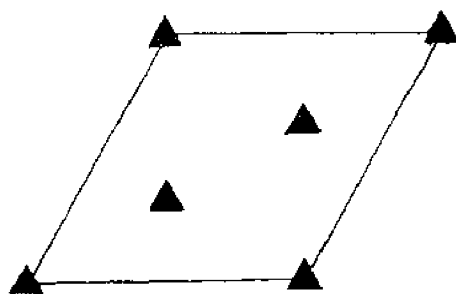


图 2-7　3 次旋转与六角点阵平移组合的结果

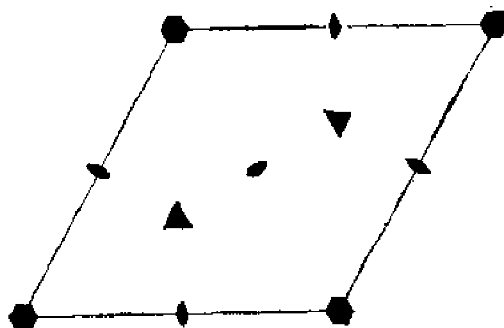


图 2-8　6 次旋转与六角点阵平移组合的结果

2-7 与 2-8. 在推导过程中应注意，仅当绕某轴的 n 个操作 $1, n, n^2, \cdots, n^{n-1}$ 都存在时，才能说该轴是 n 次轴. 由图 2-7 可见，3 次轴与六角点阵组合的结果是每个单胞内有三支不等价的 3 次轴分别位于 (0, 0)，$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$ 处. 由图 2-8 可见，6 次轴与六角点阵组合得到了两支 3 次轴与三支 2 次轴，但无新的 6 次轴.

4. 点群 $2mm$ 与矩形点阵的组合

图 2-9(a) 表示一个基矢为 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 的 c 心矩形点阵的晶胞，$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 也是平移矢量. 由本节第 (1) 部分的讨论不难由过 A 点的 2 次轴推导出图 2-9(b) 中所示全部 2 次

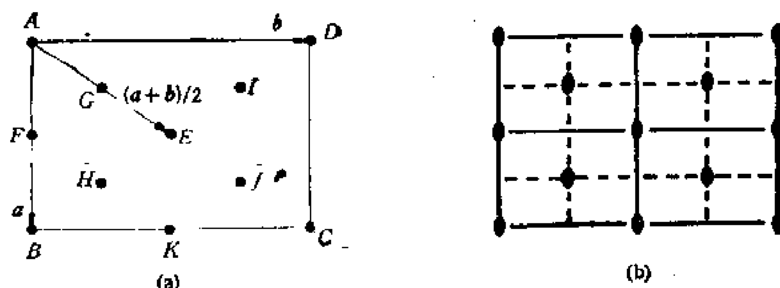


图 2-9 点群 $2mm$ 与 c 心矩形点阵的组合
(a) 组合的推导；(b) 组合的结果

轴. 另一方面，过 AD 的镜面与平移 $\boldsymbol{a}$ 组合的结果得到过 FE 的镜面；这两张镜面与平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 组合的结果分别得到过 GI 与过 HJ 的滑移面. 同理，由过 AB 的镜面可推导出过 EK 的镜面和过 GH 与过 IJ 的滑移面. 这样就得到了点群 $2mm$ 与 c 心矩形点阵组合所得到的全部对称元素，见图 2-9(b).

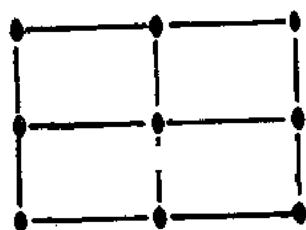


图 2-10 点群 $2mm$ 与简单矩形点阵组合的结果

类似地可得到点群 $2mm$ 与简单矩形点阵的组合如图 2-10.

§2-4 17 个二维空间群(平面群)

依次把每一个平面点群和与它相协调的每一个平面点阵组合起来，即让该点阵的阵点所代表的图象单元具有该点群的对称性，或具有把该点群中的镜线 m 换成滑移线 g 之后的对称性，就得到表 2-3 和图 2-11 所示的 17 个二维空间群.

例如，斜交点阵与点群 1 和 2 组合分别得到平面群 $p1$ 和 $p2$. 简单矩形点阵与点群 m 组合得到平面群 pm 和 pg. c 心矩形点阵与点群 m 组合得到平面群 cm. 按 §2-3，镜线 m 与 c 心平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 组合得到了滑移线 g，见图 2-11(a)，故平面群 $cm = cg$. 同样的道理，平面群 $c2mm = c2mg = c2gg$；$p4mm = p4mg$，$p4gm = p4gg$；$p3m1 =$

表 2-3 二维点阵、点群和空间群

晶系	点阵	点群	空间群符号		空间群序号
			完全符号	简略符号	
斜交晶系	斜交点阵 (mp)	1	$p1$	$p1$	1
		2	$p2$	$p2$	2
矩形晶系	简单矩形点阵 (op) 或 c 心矩形点阵 (oc)	m	$p1m1$	pm	3
			$p1g1$	pg	4
			$c1m1$	cm	5
		$2mm$	$p2mm$	$p2mm$	6
			$p2mg$	$p2mg$	7
			$p2gg$	$p2gg$	8
			$c2mm$	$c2mm$	9
正方晶系	正方点阵 (tp)	4	$p4$	$p4$	10
		$4mm$	$p4mm$	$p4mm$	11
			$p4gm$	$p4gm$	12
六角晶系	六角点阵 (hp)	3	$p3$	$p3$	13
		$3m$	$p3m1$	$p3m1$	14
			$p31m$	$p31m$	15
		6	$p6$	$p6$	16
		$6mm$	$p6mm$	$p6mm$	17

$p3g1$, $p31m$ — $p31g$; $p6mm$ — $p6mg$ — $p6gm$ — $p6gg$. 这样就得到了 17 个平面群（二维空间群），其中 13 个是把 10 个平面点群的点操作与适当的平面点阵组合而得，其余 4 个平面群，即 pg, $p2mg$, $p2gg$ 和 $p4gm$, 则需把点群中的 m 换成滑移线 g. 在图 2-11(a) 中滑移线 g 都用粗的虚线表示。

表 2-3 中平面群的 Hermann-Mauguin 完全符号的第一个字母（p 或 c）表示点阵是否有心，字母后的第一位数字表示沿 $\boldsymbol{c}$ 方向，也就是平面法线方向的对称元素，第二、三位的符号则分别表示沿平面上两类不同方向的对称元素. 例如，图 2-11(a) 中平面群 $p3m1$ 的镜线 m 垂直于 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 和 $-\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$ 这三个方向，它们由 3 次轴互相联系着；平面群 $p31m$ 的镜线 m 则垂直于 $\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b}$ 和 $-2\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$ 这三个方向，这三个方向也是由 3 次轴互相联系着，但与 $p3m1$ 中的三个方向成 30° 夹角.

图 2-11(b) 是对应于 17 个平面群的平面图案[9]，读者试一一验证之.

图 2-12 是国际晶体学表 A 卷[1]所载平面群 $p3m1$. 标题行中列出了平面群的 HM (即 Hermann-Mauguin) 简略符号 $p3m1$, 序号 No.14, 点群 $3m$, HM 完全符号 $p3m1$, 晶系 Hexagonal (六角) 以及 Patterson 对称性 $p6mm$. 关于 Patterson 对称性详见本书 § 8-6.

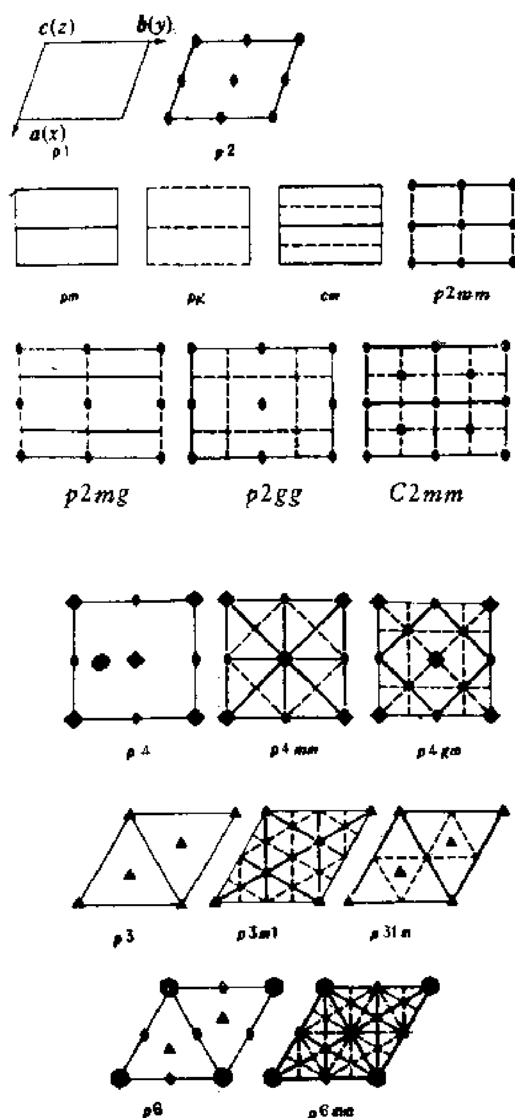
标题行左下侧是平面群的等效点的配置图，描绘等效点的配置，即从任意一点出发，经该平面群的对称操作作用后所得全部点的配置. 图中圆圈和带有逗号的圆圈代表互成镜线反映关系的客体. 右图描绘对称元素的配置，其推导过程已如上述. 由于周期性，这

两个图只绘出了一个单胞内及其边缘处的对称元素和等效点。

图下边的一行文字是原点的点对称性，说明坐标原点选在何处。例如"原点在 $3m1$"表示坐标原点选在具有 $3m1$ 对称性的点。

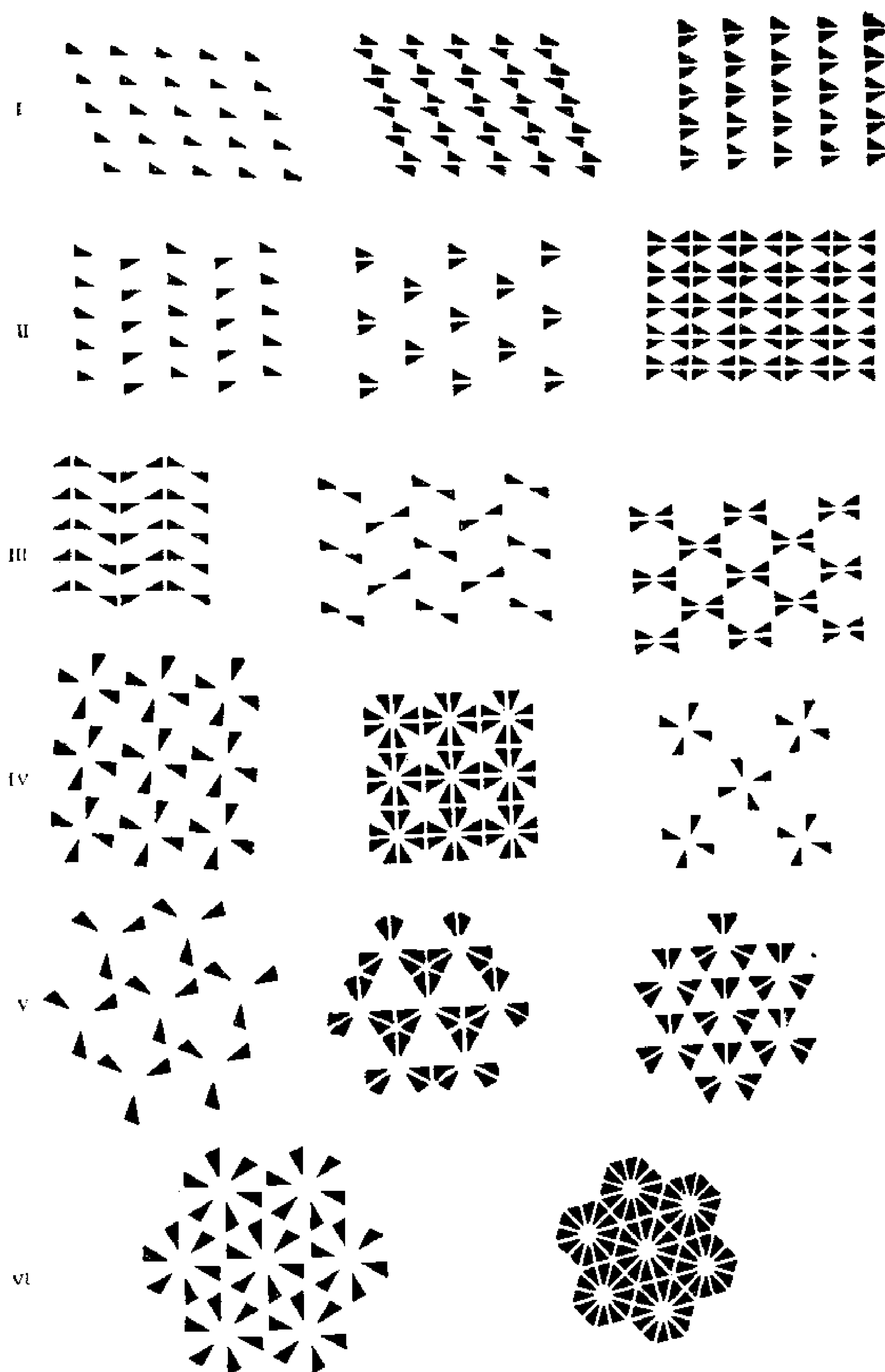
再往下是无对称单元。平面群的无对称单元是平面上的一个基本的区域，由它出发施以该平面群的对称操作，就恰好填满了整个平面。由这定义出发立即可得出一个推论：镜面(镜线)必然是无对称单元的边界。此外，一个平面群单胞内平均有几个基本的对称操作，则无对称单元的面积就是单胞面积的几分之一。例如，平面群 $p3m1$ 的"无对称单元"项内列有：

$$0 \leqslant x \leqslant 2/3;\ 0 \leqslant y \leqslant 2/3;\ x \leqslant 2y;\ y \leqslant \min(1-x,\ 2x)$$



(a)

图 2-11 17 个平面群[2] (a) 对称元素的配置；(b) 对称平面图案（图中 I: $p1$, $p2$, pm; II: pg, cm,

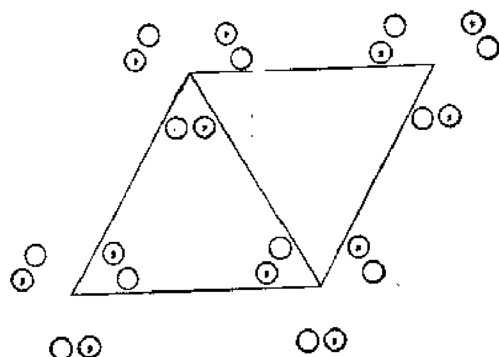


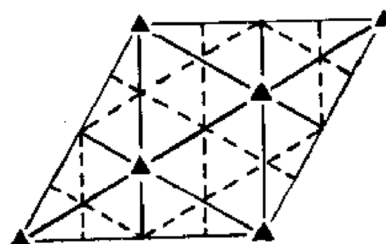
(b)

p2mm; III: *p2mg*, *p2gg*, *C2mm*; IV: *p4*, *p4mm*, *p4gm*; V: *p3*, *p3m1*, *p31m*; VI: *p6*, *p6mm*)

六角晶系　　　　　　　　　　　　　　　　　　$3m$　　　$p3m1$

Patterson 对称性 $p6mm$　　　　　　　　　　$p3m1$　　　No. 14





原点 在 $3m1$

无对称单元　　$0 \leqslant x \leqslant \frac{2}{3}$, $0 \leqslant y \leqslant \frac{2}{3}$; $x \leqslant 2y$; $y \leqslant \min(1-x, 2x)$

顶点　　$0, 0$　$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$　$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$

对称操作

(1) 1　　(2) 3^+　$0, 0$　　(3) 3^-　$0, 0$

(4) m　$x, \bar{x}$　　(5) m　$x, 2x$　　(6) m　$2x, x$

选用的生成操作　(1); $t(1,0)$; $t(0,1)$; (2); (4)

等效位置

多重性 Wyckoff 字母 点对称性			坐标	反射条件
				一般:
6	e	1	(1) x, y　(2) $\bar{y}, x-y$　(3) $\bar{x}+y, \bar{x}$ (4) $\bar{y}, \bar{x}$　(5) $\bar{x}+y, y$　(6) $x, x-y$	无条件
				特殊: 无额外条件
3	d	.m.	$x, \bar{x}$　$x, 2x$　$2\bar{x}, \bar{x}$	
1	c	3m.	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$	
1	b	3m.	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$	
1	a	3m.	$0, 0$	

最大不同构子群

I　[2]$p311(p3)$　1;2;3

　[3]$p1m1(cm)$　1;4

　[3]$p1m1(cm)$　1;5

　[3]$p1m1(cm)$　1;6

IIa　无

IIb　[3]$h3m1(a'=3a, b'=3b)(p31m)$

最低指数的最大同构子群

IIc　[4]$p3m1(a'=2a, b'=2b)$

最小不同构母群

I　[2]$p6mm$

II　[3]$h3m1(p31m)$

图 2-12　平面群 $p3m1$[23]

顶点：0，0　2/3，1/3　1/3，2/3

其中前两个不等式描述一个平行四边形，表示无对称单元在这平行四边形内；后两个方程描述图 2-13 中的三角形区域 ABC，其中直线 AB 的方程是 $x=2y$，直线 AC 的方程是 $y=2x$，直线 BC 的方程是 $y=1-x$。为了便于读者迅速找出方程比较复杂的无对称单元，有时列出了无对称单元的顶点的坐标。例如平面群 $p3m1$ 的无对称单元 $ABCA$ 的三个顶点的坐标分别是：0，0（A 点）；2/3，1/3（B 点）；1/3，2/3（C 点）。

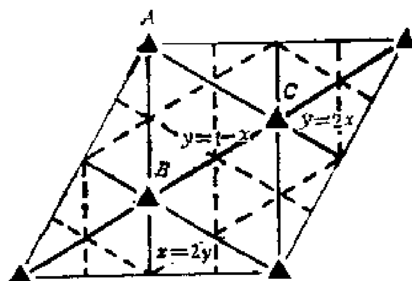


图 2-13　平面群 $p3m1$ 的无对称单元

再往下是对称操作和各种等效位置的坐标。这里既列出了一般位置（对称性为 1）的等效点的坐标，也列出了特殊位置的等效点的坐标。每行依次给出该种位置的等效位置的数目 M，即多重性，Wyckoff 字母，位置的点对称性和这 M 个等价的点的坐标。

例如，平面群 $p3m1$ 中载有：

对称操作

(1) 1　　(2) 3^+　0，0　(3) 3^-　0，0

(4) m　$x,\bar{x}$　(5) m　$x,2x$　(6) m　$2x,x$

等效位置的坐标

6　1　(1) x,y　(2) $\bar{y},x-y$　(3) $\bar{x}+y,\bar{x}$

　　　(4) $\bar{y},\bar{x}$　(5) $\bar{x}+y,y$　(6) $x,x-y$

3　$.m.$　$x,\bar{x}$　　$x,2x$　　$2\bar{x},\bar{x}$

1　$3m.$　$\frac{2}{3},\frac{1}{3}$

1　$3m.$　$\frac{1}{3},\frac{2}{3}$

1　$3m.$　0，0

它们的含义是：每个晶胞内有 6 个一般等效位置，其位置对称性为 1，即任意对称性的客体（原子团）都可以放在一般等效位置处。从任意一个坐标为 x,y 的位置出发，经过 6 个对称操作变换后就可分别达到这 6 个一般等效位置。例如，按附录 1，经第 (2) 号对称操作（即 3^+　0，0）的作用，x,y 点变换至第 (2) 号等效位置，即 $\bar{y},x-y$ 点；经第 (3) 号对称操作 3^-　0，0 变换至第 (3) 号位置，即 $\bar{x}+y,\bar{x}$；经第 (4) 号对称操作 m　$x,\bar{x}$ 变换至第 (4) 号位置，即 $\bar{y},\bar{x}$；等等。在 $y=-x$ 的特殊情况下，等效位置处于镜线 m 上，这时第 (1) 号与第 (4) 号一般位置合并成一个位于 $x,\bar{x}$ 处的位置，第 (2) 号与第 (6) 号一般位置合并成一个位于 $x,2x$ 处的位置，第 (3) 号与第 (5) 号一般位置合并成一个位于 $2\bar{x},\bar{x}$ 处的位置。每个晶胞内只有 3 个这样的特殊位置，每个位置代表一个具有镜线对称性的客体（原子团）。当等效位置坐标为 $\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$ 时，或为 $\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$ 时，或为 0，0 时，其对称性为 $3m$，每个晶胞仅 1 个这样的特殊位置。

平面群图表中其它各项内容详见本书第八章。

§ 2-5　二维投影结构和高分辨电子显微象[4-7]

70 年代蓬勃发展起来的高分辨电子显微学[4-6]在研究几十 Å 范围内局部结构方面已取得重大突破．其突出标志是，英国医学研究委员会分子生物实验室的 A. Klug 博士，由于在发展晶体电子显微学及核酸-蛋白质复合体的晶体结构方面做出的卓越贡献，于电子显微镜诞生 50 周年之际，获得了 1982 年诺贝尔化学奖．由试样的高分辨电子显微象，既可以验证以前X射线结构分析的结果，又可以确定新的结构，特别适宜于研究晶体结构中的各种缺陷和精细结构．

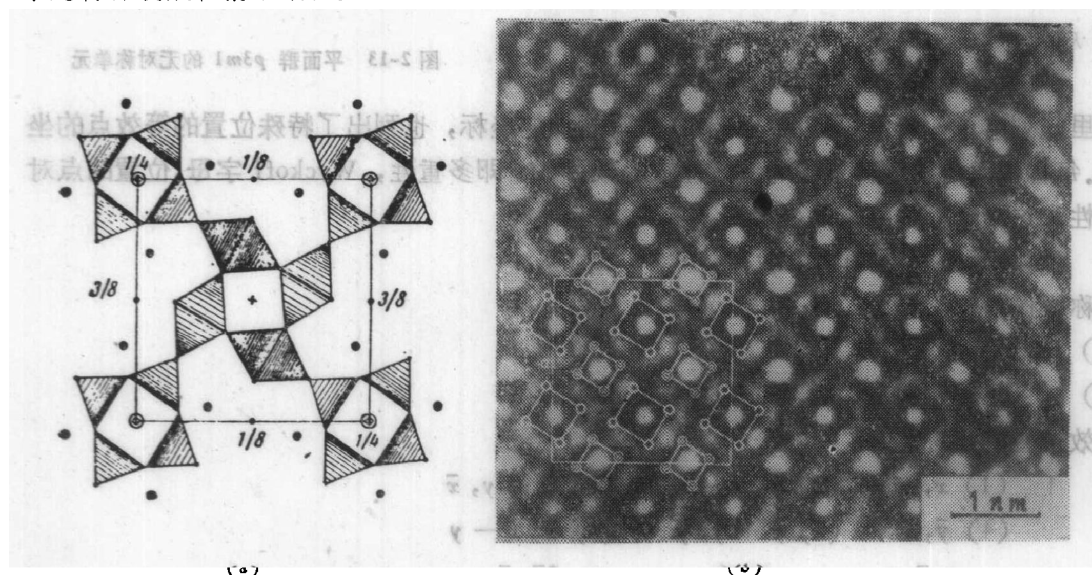


图 2-14　包头矿沿 [0 0 1] 方向的投影结构和高分辨电子显微象[7]

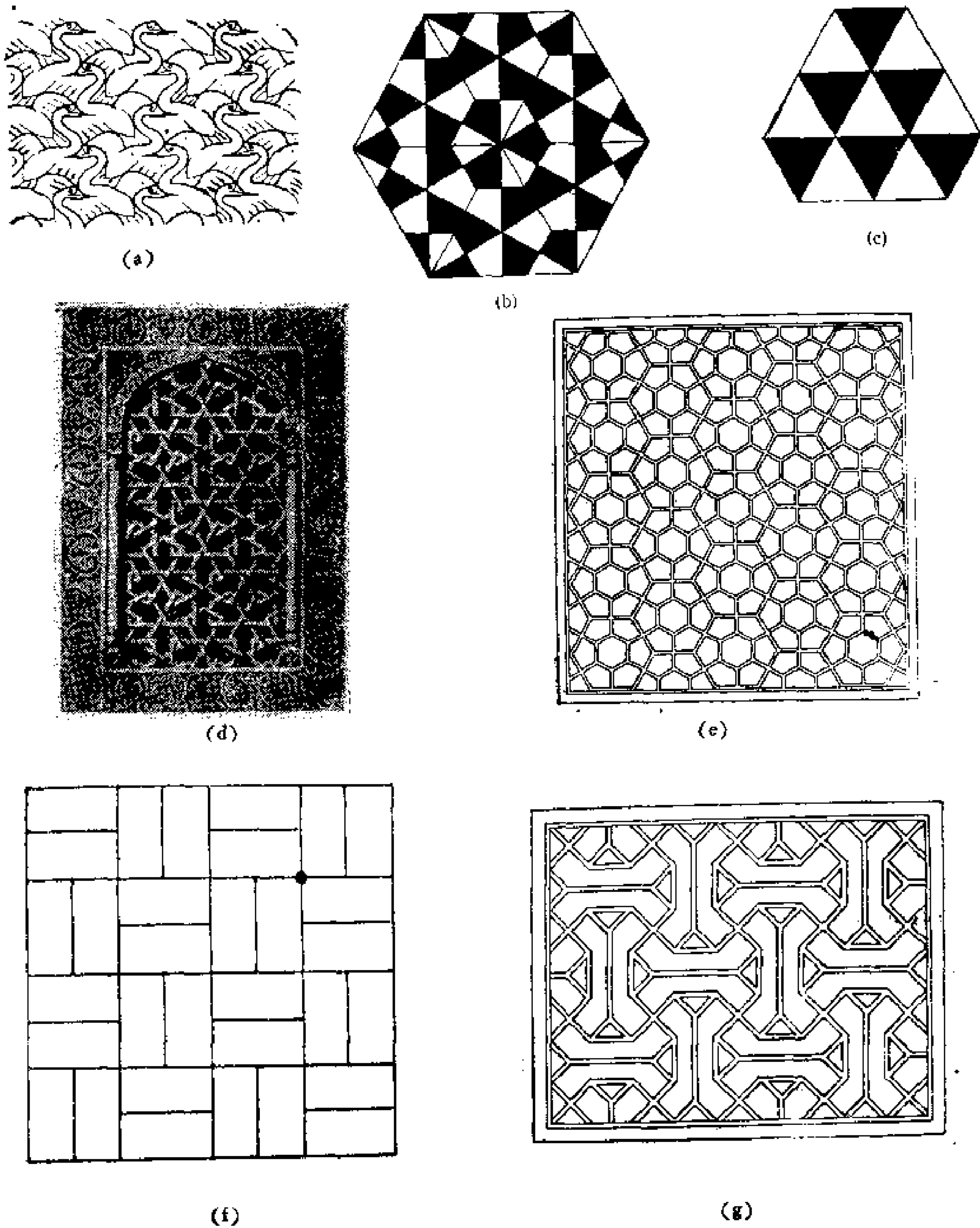
(a) 投影结构；(b) 高分辨电子显微象．示意图中的圆圈表示 Ba 原子的投影，双圆圈表示 (Ti,Nb) 原子

高分辨电子显微象反映三维晶体沿入射电子束方向投影而得的二维结构．例如，图 2-14(a) 示包头矿沿 [001] 方向的投影结构，图 2-14(b) 示其高分辨电子显微象[6,7]．包头矿是在我国包头发现的一种 Ba-(Ti, Nb) 硅酸盐矿物，成分为 $Ba_4(Ti,Nb)_8O_{16}(Si_4O_{12})Cl$，属四方晶系，点阵参数为 $a = 20.014$ Å 和 $c = 5.927$ Å，空间群为 $I4_1/a$．就其沿 [001] 方向的投影结构而言，由于水平滑移面的存在，平移周期仅为三维晶胞边长 $a = 20.014$ Å 之半，见图 2-14(a)．图中带阴影线的三角形表示 Si-O 四面体环的投影，重的 Ba 原子 ($z = 56$，用黑点代表)围绕此环，环内则是 Cl 原子(用圆圈代表)．另一方面，带阴影线的菱形则表示 (Ti, Nb)-O 八面体环的投影，八面体内为 Ti 或 Nb 原子．从高分辨电子显微象的角度来说，包头矿沿 [001] 向的投影结构可看作由交替分布的四个 Ba 原子环与四个 (Ti, Nb) 原子环组成，这些环沿 [001] 方向无限延长，见图 2-14(b) 中的示意图．在图 2-14(b) 中，对应于通道的区域是亮点，对应于重原子 Ba 的区域呈黑点，对应于 Ti 或 Nb 原子的区域则呈浅一些的黑点．由图 2-14 显见，包头矿沿 [001] 方向的投影结构及相应的高分辨电子显微象的平面群是 $p4$，它是包头矿的空间群 $I4_1/a$ 的投影，但平移周期减半．

习 题

1. 平面点群 6 与 $6mm$ 各包含有哪些点对称操作？从图 2-2 中任一点出发，这些操作各将此点变换至何处？
2. 图 2-2 中所示每一种平面点群各有多少个等效点？各有多少个点对称操作？这两个数值有何关系？
3. 为什么点群 $3m$ 的符号中仅一个字母 m，而点群 $2mm$，$4mm$ 和 $6mm$ 的符号中却有两个字母 m？
4. 单晶零阶 Laue 带的电子衍射图是二维倒易点阵平面的投影，其几何特征是衍射斑点规则地排列在一个二维网格上.

(1) 如果不考虑衍射斑的强度，单考虑衍射斑点分布的对称性，有哪几种类型的电子衍射图？



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

图 2-15 若干平面对称图案

(2) 若考虑衍射斑点的强度，当 Friedel 定律(hkl 与 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射有相同的强度)成立时，电子衍射图的对称性有哪些类型?

提示：参看文献 [8]。

5. 试验证：3 次轴和 6 次轴分别与六角点阵组合的结果如图 2-7 与图 2-8 所示。

6. $p3m1$ 与 $p31m$ 两个平面群的差别何在? 试推导出这两个平面群的全部对称元素，并证明 $p3m1=p3g1$，$p31m=p31g$。

7. 观察国际晶体学表 A 卷[1]所载第 12 号平面群 $p4gm$：

(1) 在对称元素配置图中标出表中所列八个对称操作据以进行的对称元素;

(2) 说明平面群符号 $p4gm$ 中每一字符的意义;

(3) 在等效点配置图中任选一个圆圈作为第(1)号一般等效位置 x, y，然后再标出表中所列其它 7 个一般等效位置在何处,并说明为什么某些圆圈内有逗号;

(4) 求出表中所列八个对称操作的增广矩阵;

(5) 求出 x, y 点经表中所列八个对称操作变换所得点的坐标，并与表中所列一般等效位置的坐标对比;

(6) 求出把 x, y 点变换至表中所列八个一般等效位置的对称操作，并与表中所列对称操作比较.

8. 试分析图 2-15 所列各平面图案[9,10,11]的对称性(指出各图案所属晶系、点阵、点群、二维空间群以及各图案中的对称元素)。

参 考 文 献

[1] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry, D. reidel Publ. Company, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

[2] M. J. Buerger, Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals, Revised Edition, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, and London, England, 1978.

[3] J. A. Strozier, Jr, D. W. Jepsen and F. Jona, Surface Physics of Materials, edited by J. M. Blakely. Vol. 1, 1975, p. 1.

[4] J. M. Cowley, Diffraction Physics, North-Halland Publishing Company, Amsterdam, 1981.

[5] 郭可信,叶恒强主编,高分辨电子显微学在固体科学中的应用,科学出版社,1985 年.

[6] 郭可信,电子显微学报,1(1982),No. 2,1. 2(1983),No. 2,1.

[7] K. H. Kuo (郭可信), New Trends of Electron Microscopy in Atom Resolution, Materials Science and Biology, H. Hashimoto, Science Press, Beijing, 1982, p. 109.

[8] 郭可信,叶恒强,吴玉琨著,电子衍射图在晶体学中的应用,科学出版社,1983 年,205 页.

[9] B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

[10] A. V. Shubnikov and N. V. Belov, Coloured Symmetry, Pergamon Press, Oxford, 1964.

[11] H. Weyl, Symmetry, Princeton University Press. Princeton, 1952.

第三章　群论初步

利用数学中的群论可以方便且巧妙地研究晶体的对称性。为此，本章先介绍为推导对称操作群所必须的群论的初步知识。

§3-1　群的基本概念[1-3]

群论研究封闭系统中的结合。这里"结合"的含义很广泛，可以是加法、乘法。在晶体学中的结合就是对称操作的组合，例如对称操作 a 与 b 的结合 ab 就是先施以操作 b，紧接着再施以操作 a。比如说，$(m[001])(2[001])=\bar{1}$，表示操作 $m[001]$ 与 $2[001]$ 的结合（乘积）等于倒反操作 $\bar{1}$。

3-1-1　群的四个基本性质

设元素的集合 **G** 内定义了一种结合方法，集合 **G** 对此结合方法具备下列四个基本性质，就称集合 **G** 关于这种结合方法成群：

（1）封闭性：集合 **G** 内任意两元素 a 与 b（包括元素 a 与它自己）的结合 ab 也是集合 **G** 内的一个元素。对晶体学中的对称群，群的元素就是对称操作，"元素的集合"就是对称操作的集合。封闭性的含意是：对某客体依次施以集合 **G** 内的任意两个对称操作 b 与 a，与之等效的对称操作 ab 仍是集合 **G** 内的一个对称操作。

（2）结合律：$a(bc)=(ab)c$。对于对称操作，结合律总是成立的。

（3）单位元：在集合 **G** 内存在着一个单位元 e，它与 **G** 内任意元素 a 的结合皆等于 a：$ea=ae=a$。在晶体学对称群中，全同操作 $1(E)$ 就是单位元。

（4）逆元：**G** 内任一元素 a 都有一逆元 a^{-1} 在 **G** 内，使 $aa^{-1}=a^{-1}a=e$。

例如，三个对称操作 $2[001]$（转轴过原点），$m[001]$（镜面为 $z=0$）和 $\bar{1}$（倒反中心在原点）的集合不构成群，因为它们中没有单位元。但这三个操作加上 $1(E)$ 则构成一个群（在第四章就可以知道，这就是点群 $2/m(C_{2h})$），因为由下列关系：

$$(2[001])(m[001])=(m[001])(2[001])=(\bar{1}) \tag{3-1}$$

$$(m[001])(\bar{1})=(\bar{1})(m[001])=(2[001]) \tag{3-2}$$

$$(2[001])(\bar{1})=(\bar{1})(2[001])=(m[001]) \tag{3-3}$$

$$(2[001])(1)=(1)(2[001])=(2[001]) \tag{3-4}$$

$$(m[001])(1)=(1)(m[001])=(m[001]) \tag{3-5}$$

$$(\bar{1})(1)=(1)(\bar{1})=(\bar{1}) \tag{3-6}$$

$$(2[001])(2[001])=(1) \tag{3-7}$$

$$(m[001])(m[001])=(1) \tag{3-8}$$

$$(\bar{1})(\bar{1})=(1) \tag{3-9}$$

$$(1)(1)=(1) \tag{3-10}$$

可知由 1, 2[001], m[001] 与 $\bar{1}$ 四个对称操作构成的集合具备封闭性；也不难证明，所有对称操作都满足结合律；式(3-4)至(3-6)说明 1 是单位元；式(3-7)至(3-10)说明有逆元.

下面我们证明，一个完整的对称操作组具备群的四个性质，因而构成一个群. 所谓完整的对称操作组包括全部把某一客体(分子或晶体等)变换成该客体自己的操作. 因此，既然任二操作的乘积也会把该客体变换成它自己，当然也在此对称操作组内. 全同操作就是单位元. 某一对称操作的逆操作就是其逆元，也能把该客体变换成它自己. 最后，一切对称操作的乘积都遵从结合律. 这样，一个完整的对称操作组就构成数学意义上的群. 从这样一个极简单的概念出发，我们可以得到许多基本的重要知识.

3-1-2 群的乘法表和重排定理

用式(3-1)—(3-10)的方式表示一个群中所有元素的乘积是不方便的. 较方便而简洁的方法是乘法表，例如表 3-1 是上述由 1, 2[001], m[001] 和 $\bar{1}$ 组成的群 $2/m(C_{2h})$ 的乘法表.

表 3-1

左 \ 乘积 \ 右	1	2[001]	m[001]	$\bar{1}$
1	1	2	m	$\bar{1}$
2[001]	2	1	$\bar{1}$	m
m[001]	m	$\bar{1}$	1	2
$\bar{1}$	$\bar{1}$	m	2	1

为了由乘法表得到乘积 ab，先在表的左栏找到 a，再在表的上列找到 b，与 a 同列且与 b 同栏的元即为乘积 ab. 例如，(2[001]) (m[001]) = $\bar{1}$.

再如，若结合方法是乘法，则四个数 1, -1, $\sqrt{-1}$, $-\sqrt{-1}$ 组成的集合的乘法表见表 3-2.

表 3-2

	1	$\sqrt{-1}$	-1	$-\sqrt{-1}$
1	1	$\sqrt{-1}$	-1	$-\sqrt{-1}$
$\sqrt{-1}$	$\sqrt{-1}$	-1	$-\sqrt{-1}$	1
-1	-1	$-\sqrt{-1}$	1	$\sqrt{-1}$
$-\sqrt{-1}$	$-\sqrt{-1}$	1	$\sqrt{-1}$	-1

读者可由此乘法表自行验证群的四个基本性质，从而确信这四个数的集合关于乘法成群.

读者还可自行验证，围绕一支 4 次轴的四个对称操作 1, 4^+, 2, 4^- 也构成一个群，其乘法表为表 3-3.

围绕一支 4 次倒反轴的四个对称操作 1, $\bar{4}^+$, $(\bar{4}^+)^2=2$, $\bar{4}^-$ 也构成一个群，其乘法表见表 3-4.

表 3-3

	1	4^+	2	4^-
1	1	4^+	2	4^-
4^+	4^+	2	4^-	1
2	2	4^-	1	4^+
4^-	4^-	1	4^+	2

表 3-4

	1	4^+	2	$\bar{4}^-$
1	1	$\bar{4}^+$	2	4^-
4^+	4^+	2	$\bar{4}^-$	1
2	2	4^-	1	4^+
4^-	4^-	1	$\bar{4}^+$	2

若一个群内互不相同的元素的个数无限多，就叫它为无限群，例如一切正实数的集合关于乘法成群，一切实数的集合关于加法成群，某一点阵中一切平移操作

$$\boldsymbol{t}_n = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c} \tag{3-11}$$

的集合(其中 n_1, n_2, n_3 为整数)成群(叫平移群)，这些群都是无限群．若一个群内互不相同的元素的个数有限，则称之为有限群，有限群内互不相同的元素的个数叫做该群的阶．例如，乘法表 3-1，3-2，3-3 和 3-4 描述的四个群都是有限群，它们的阶都是 4．

表 2-1 和图 2-2 所载平面点群 $3m$ 共包含六个对称操作，即 1，$3^+[001]$，$3^-[001]$，$m_1 = m[100]$，$m_2 = m[010]$，$m_3 = m[110]$．附录 2 给出了这些操作的矩阵表示，由此可按矩阵乘法得到这六个对称操作的乘法表 3-5．

表 3-5

右 / 乘积 / 左		$\boldsymbol{H}_4$			$m_1\boldsymbol{H}_4$		
		1	3^+	3^-	m_1	m_2	m_3
$\boldsymbol{H}_4$	1	1	3^+	3^-	m_1	m_2	m_3
	3^+	3^+	3^-	1	m_3	m_1	m_2
	3^-	3^-	1	3^+	m_2	m_3	m_1
$m_1\boldsymbol{H}_4$	m	m_1	m_2	m_3	1	3^+	3^-
	m_2	m_2	m_3	m_1	3^-	1	3^+
	m_3	m_3	m_1	m_2	3^+	3^-	1

由乘法表 3-5 可以很容易验证这六个对称操作的集合构成群．

用同样的方法可以证明表 2-1 第三栏所列十组对称操作各自构成一个群，可见这些"平面点群"确实都是群论意义上的群．

观察乘法表 3-1 至 3-4 和 3-5 可以发现，在乘法表的每一列中，或者在乘法表的每一栏中，该群的每一个群元都出现，而且仅出现一次．这是个一般性的定理，即

重排定理：设有一个 q 阶群 $\boldsymbol{G} = \{g_1, g_2, \cdots, g_q\}$，而 g_i 是其中的任一个群元，则

$$g_i\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G} \tag{3-12a}$$

式(3-12a)的含意是：q 个元

$$g_ig_1, g_ig_2, \cdots, g_ig_q \tag{3-13}$$

的集合中的每个元都属于群 $G(g_ig_j \in G)$，且互不相同（不重复）。换句话说，集合(3-13)与集合 $g_1, g_2, \cdots, g_q$ 是相同的，仅顺序可能不一样。

由群的封闭性，显然有 $g_ig_j \in G$。现在设集合(3-13)中两个元相同：

$$g_ig_j = g_ig_{j'}$$

等号两边左乘 g_i^{-1} 即得

$$g_j = g_{j'}$$

这与群 G 中的 q 个元互不相同的前提矛盾。因此，集合(3-13)中的元互不重复。于是重排定理得证。类似地可证明

$$Gg_i = G \tag{3-12b}$$

3-1-3 循环群、生成元和交换群

根据群的封闭性，若 a 是群 G 的任一个群元 $(a \in G)$，则 a 的任意次乘幂

$$a, a^2, a^3, \cdots$$

也是群 G 的群元。若群 G 是有限群，则这序列中互不相同的乘幂的个数也是有限的。换句话说，必有某些幂是相同的。设 $a^p = a^r$，且 $p > r$，$p - r = n$，在等式两边各乘以 a^r 的逆元之后得

$$a^n = 1 \tag{3-14}$$

满足式(3-14)的最小的正整数 n 称为群元 a 的阶。也就是说，$a, a^2, a^3, \cdots$ 中只有 n 个互不相同的群元 $a, a^2, a^3, \cdots, a^n = 1$，其它群元必等于这 n 个之一。例如，操作 $4^+[001]$ 的阶是 4，仅 $4^+[001]$，$2[001] = (4^+[001])^2$，$4^-[001] = (4^+[001])^3$ 和 $1 = (4^+[001])^4$ 是互不相同的操作，$4^+[001]$ 的其它乘幂 $(4^+[001])^5 = 4^+[001]$，$(4^+[001])^6 = 2[001]$，$\cdots$ 都是这四个操作之一。

若群 G 中的每个元都可写为 G 中某元 a 的乘幂，就称 G 为循环群，而 a 则称为群 G 的生成元。所有与 n 次转轴 $(n = 1, 2, 3, 4, 6)$ 相联系的 n 个对称操作 $n, n^2, \cdots, n^n = 1$ 都构成群，且为 n 阶循环群，其中操作 n 就是这循环群的生成元。例如，上述与 4 次转轴相联系的四个操作 4^+，$2 = (4^+)^2$，$4^- = (4^+)^3$，$1 = (4^+)^4$ 就构成一个 4 阶循环群，操作 4^+ 就是这群的生成元。生成元的选取不一定是唯一的，例如 4^- 也可说是这个 4 阶循环群的生成元。

如果群 G(不一定是循环群)中的每个群元皆可表为 $g_1, g_2, \cdots, g_m$ 的乘幂的乘积，则称群 G 的这些元 $g_1, g_2, \cdots, g_m$ 为它的一组生成元。例如，点群 $3m$ 的生成元是 $3^+[001]$ 与 $m_1 = m[100]$，因为点群 $3m$ 中的其它对称操作都可表为它们的乘幂的乘积：$1 = (3^+[001])^3$，$(m_2) = (3^+[001])^2(m_1)$，$(m_3) = (3^+[001])(m_1)$ 其中 $3^+[001]$ 的阶是 3，m_1 的阶是 2。

群 G 的乘法表虽然有 q^2 个式子（q 是群 G 的阶），但它们通常是由个数较少的基本关系式决定的。例如，点群 $3m$ 的基本关系式是

$$(3)^3 = 1$$

$$(m_1)^2 = 1$$

和

$$(m_1)(3)=3^2m_1$$

由这些基本关系式可以得到下列关系式:

$$(m_1)(3m_1)=(m_1)(3)(m_1)=(3^2m_1)(m_1)=3^2$$
$$(3m_1)(m_1)=3$$
$$(m_1)(3^2)=(m_1)(3)(3)=(3^2m_1)(3)=(3^2)(3^2m_1)=3m_1$$
$$(m_1)(3^2m_1)=(3m_1)(m_1)=3$$
$$(3^2m_1)(3^2m_1)=(3^2)(3)=1$$
$$(3^2m_1)(3)=(3^2)(3^2m_1)=3m_1$$
$$(3^2m_1)(3m_1)=(3m_1)(m_1)=3$$
$$(3^2m_1)(3^2)=(3^2)(m_1)(3^2)=(3^2)(3m_1)=m_1$$
$$(3m_1)(3)=(m_13^2)(3)=m_1$$
$$(3m_1)(3m_1)=(3m_1)(3)(m_1)=(m_1)(m_1)=1$$
$$(3m_1)(3^2)=(3)(m_1)(3^2)=(3)(3m_1)=3^2m_1$$
$$(3m_1)(3^2m_1)=(3^2m_1)(m_1)=3^2$$

从而可以作出群 $3m$ 的乘法表 3-6.

表 3-6

先 乘积 后	1	3	3^2	m_1	3^2m_1	$3m_1$
1	1	3	3^2	m_1	3^2m	$3m_1$
3	3	3^2	1	$3m_1$	m_1	3^2m_1
3^2	3^2	1	3	3^2m_1	$3m_1$	m_1
m_1	m_1	3^2m_1	$3m_1$	1	3	3^2
3^2m_1	3^2m_1	$3m_1$	m_1	3^2	1	3
$3m_1$	$3m_1$	m_1	3^2m_1	3	3^2	1

显然乘法表 3-6 与表 3-5 完全一样.

无论是群 **G** 的一组生成元的选取,还是基本关系式的选取,都不是唯一的. 例如,我们也可以选 3^2 和 m_1 或 3 与 m_2 等等作为点群 $3m$ 的一组生成元. 即使是选 3 与 m_1 作为点群 $3m$ 的生成元,也可选

$$(3)^3=(1)$$
$$(m_1)^2=(1)$$

和

$$(m_1)(3^2)=3m_1$$

作为基本关系式,因为由 $(m_1)(3^2)=3m_1$ 立即可得

$$(3^2m_1)=(3)(3m_1)=(3)(m_1)(3^2)=(m_1)(3^2)(3^2)=m_13$$

即

$$(m_1)(3)=3^2m_1$$

若某群中任意二群元 a 与 b 的结合都满足交换律:

$$ab = ba$$

则称这群为交换群．例如，乘法表(3-1)至(3-4)描述的群都是交换群，平移群(3-11)也是交换群，但乘法表3-5描述的群则不是交换群，因为，比如说，$(3^+)(m_1) = m_3 \neq m_2 = (m_1)(3^+)$.

不难验证，所有的循环群都是交换群，即

$$a^p \cdot a^r = a^{p+r} = a^r \cdot a^p$$

交换群又称为 Abel 群.

§3-2 共轭和共轭类[1,2,4]

3-2-1 共轭和操作的变换

若任意元 a 把元 x 按下式变成另一元 y:

$$y = axa^{-1} \tag{3-15}$$

则称 y 与 x 共轭．在晶体学中，a, x 与 y 都各是一种操作，我们称 y 是 x 按 a 所得的变换，或称 y 是 x 的共轭操作．为了解其含意，请看图 3-1.

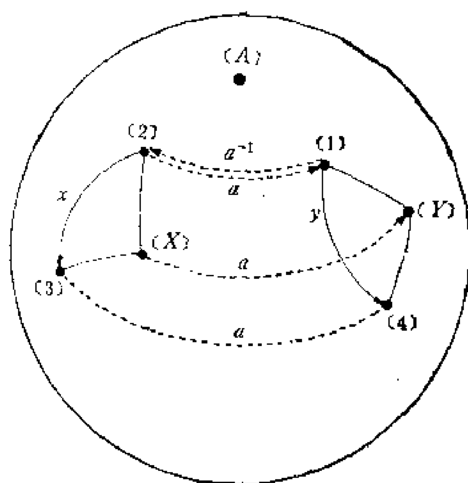


图 3-1 说明 axa^{-1} 的含意，这里 a 与 x 都是旋转．方括号内的符号表示点，其余符号表示操作

在图 3-1 中 a 是绕 A 轴的旋转，x 是绕 X 轴的旋转，转轴都相交于球心．我们研究在旋转操作 a 与 x 的作用下球面上的点的运动．

让我们从 [2] 点出发．操作 x 使 [2] 点变到 [3] 点，即

$$x[2] = [3]$$

再让操作 a 作用到球面三角形 [2X3] 上

$$a[2X3] = [1Y4]$$

把三角形 [2X3] 变成三角形 [1Y4]．三角形 [2X3] 表示操作 x 对任一点 [2] 的作用，三角形 [1Y4] 表示同一操作，只不过是绕着不同的轴([Y] 轴)进行，而操作 a 恰将 [X] 轴变换成这支 [Y] 轴．因此，我们说：操作 y 是操作 x 按 a 变换而得.

现考虑点 [1] 与点 [4] 的关系．一方面，y 使 [1] 变成 [4]，即

$$y[1] = [4]$$

另一方面，依次进行 a^{-1}, x 和 a 三个变换也使 [1] 变成 [4]，即

$$(axa^{-1})[1] = [4]$$

故 $y = axa^{-1}$，也就是说，操作 axa^{-1} 是操作 x 按 a 变换而得.

在绘制图 3-1 时假设操作 a 与 x 都是旋转，其实它们可是任意操作，上述结论都成立.

重复一遍关于操作变换的定理：操作 x 及其共轭操作 $y = axa^{-1}$ 属于同一种操作，这两种操作据以进行的两对称元素(在图 3-1 中分别为旋转轴 [X] 和 [Y])也是同一

种对称元素，但前者（[X]）已被操作 a 移至后者（[Y]）.

回头考察图 2-2 中点群 $3m$ 与乘法表 3-5 中的对称操作. 按上一段叙述的结论，操作 $m_1=m[100]$ 和它的共轭操作 $(3^+[001])(m[100])(3^+[001])^{-1}$ 应为同一种操作，即同为对某镜面的反映. 这两个操作据以进行的对称元素应为同一种对称元素，即都是镜面，但两者的位置不同，操作 $3^+[001]$ 把 m_1 据以进行的镜面变换成 $(3^+[001])(m_1)(3^+[001])^{-1}$ 据以进行的镜面. 因此，$(3^+[001])(m_1)(3^+[001])^{-1}$ 应等于 (m_2). 利用乘法表 3-5 可以很容易验证这一结论.

上述关于操作变换的定理非常重要，现举两个应用这定理的例子.

1. 求坐标变换矩阵

直角坐标系中绕坐标轴旋转的坐标变换矩阵比较简单，例如绕 z 轴逆时针旋转 α 角的坐标变换矩阵是

$$a=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

据此可利用操作变换定理式（3-15）由绕坐标轴旋转的坐标变换矩阵 x 求绕其它轴旋转的坐标变换矩阵 y.

例如，已知绕 x 轴的二次旋转操作的坐标变换矩阵为

$$x=2[1\ 0\ 0]=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

求绕$[1,\tan\alpha,0]$ 方向的二次旋转操作的坐标变换矩阵 y.

注意 y 与 x 是同一种操作，但 y 据以进行的二次轴较 x 据以进行的轴已绕 z 轴逆时针旋转了 α 角，即式（3-15）中的操作 a 的矩阵是

$$a=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

容易证明

$$a^{-1}=\begin{pmatrix}\cos\alpha & \sin\alpha & 0\\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

由式（3-15）利用矩阵乘法立即有

$$y=axa^{-1}=\begin{pmatrix}\cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0\\ \sin 2\alpha & -\cos 2\alpha & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

当 $\alpha=-\pi/4$、$\pi/4$ 和 $\pi/2$ 时分别得到绕 $[1\bar{1}0]$，$[110]$ 和 $[010]$ 轴的二次旋转操作的矩阵为

$$2[1\bar{1}0]=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$2[110]=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

和

$$2[010]=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

这些矩阵与附表 1(a) 中的矩阵完全一样.

2. 求点操作与平移操作的组合

利用式 (3-15) 可以用代数方法讨论点操作与平移操作的组合,求组合后的操作据以进行的对称元素位于何处. 这在 § 1-5 中仅用作图法直观地叙述.

一般的螺旋旋转操作可用 Seitz 符号表为 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_t)$, 其中 $\boldsymbol{w}_t$ 是平行于旋转操作 $\boldsymbol{W}$ 据以进行的转轴(此转轴过坐标原点, 即图 1-9 中 A 点)的平移分量, $\boldsymbol{w}_l$ 则是垂直于转轴的分量. 这一操作实际上就是围绕过 B 点的轴的旋转操作 $\boldsymbol{W}$ 与平移 $\boldsymbol{w}_t$ 组成的复合操作. 即螺旋轴并不经过原点 A, 而是经过 B 点. B 点相对于原点 A 的位矢 $\boldsymbol{e}=\overline{AB}$ 垂直于转轴. 现在让我们来求 $\boldsymbol{e}=\overline{AB}$ 与 $\boldsymbol{W}$ 和 $\boldsymbol{w}_l$ 的关系.

由关于共轭操作的定理,绕过 B 点的轴的旋转可表示为三个操作的组合:

(1) 平移 $-\boldsymbol{e}=-\overline{AB}$;

(2) 绕过原点 (A 点)的轴旋转,即操作 $\boldsymbol{W}$;

(3) 平移 $\boldsymbol{e}=\overline{AB}$.

因此,我们有

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w}_l+\boldsymbol{w}_t) &= (\boldsymbol{I}, \boldsymbol{w}_t)[(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{e})(\boldsymbol{W}, 0)(\boldsymbol{I}, -\boldsymbol{e})]\\ &= (\boldsymbol{W}, \boldsymbol{W}[-\boldsymbol{e}]+\boldsymbol{e}+\boldsymbol{w}_t)\end{aligned}$$

由此可知

$$\boldsymbol{w}_l=\boldsymbol{W}[-\boldsymbol{e}]+\boldsymbol{e} \tag{3-16}$$

这里 $\boldsymbol{w}_l$ 即图 1-9 中的 $\overline{AA'}$, $\boldsymbol{e}=\overline{AB}$, $\boldsymbol{W}[-\boldsymbol{e}]=\overline{BA'}$. 故式 (3-16) 表示的就是图 1-9 中的等腰三角形 $AA'B$ 的关系.

式 (3-16) 中的点操作 $\boldsymbol{W}$ 也可以是反映, 此时 $\boldsymbol{w}_l$ 为垂直于镜面的平移分量, $\boldsymbol{w}_t$ 为平行于镜面的平移分量, 即滑移量. 设此滑移面距原点的位矢为 $\boldsymbol{e}$, 则按式 (3-16) 应有

$$\boldsymbol{w}_l=m[-\boldsymbol{e}]+\boldsymbol{e}=2\boldsymbol{e}$$

因而

$$\boldsymbol{e}=\boldsymbol{w}_l/2$$

即滑移面位于 $\boldsymbol{w}_l/2$ 处,见图 1-10.

3-2-2 可交换的条件

群中元素的结合必须满足结合律, 但却不一定满足交换群. 这就是说, 一般情况下 $ab\neq ba$. 上节的讨论可帮助我们判断在什么条件下乘积的两个因子的次序可以交换,即

$$ab=ba \tag{3-17}$$

容易证明,式 (3-17) 与

$$b = aba^{-1} \tag{3-18}$$

和

$$a = bab^{-1} \tag{3-19}$$

是等价的. 由此可得下列定理:

乘积中两元素可交换的充要条件是其中某一元素可把另一元素变换成那一元素自己.

例如,绕同一轴的两个旋转操作是可交换的,因为某一个旋转操作把绕同一轴的另一旋转操作变成那个操作自己. 但点群 $3m$ 中的 3^+ 与 m_1 是不可交换的,因为 3^+ 把 m_1 变换成 m_2 (见图 2-2),而不是 m_1 自己.

若 a 与 b 不可交换,则

$$ab = (aba^{-1})a = b'a \tag{3-20a}$$

这里 $b' = aba^{-1}$ 是 b 按 a 所得的变换. 或者

$$ab = b(b^{-1}ab) = ba' \tag{3-20b}$$

这里 $a' = b^{-1}ab$ 是 a 按 b^{-1} 所得的变换. 例如, 图 2-2 中点群 $3m$ 的操作 3^+ 与 m_1 不可交换,但按 (3-20a),

$$(3^+)(m_1) = (3^+)(m_1)(3^+)^{-1}(3^+) = (m_2)(3^+)$$

按 (3-20b),

$$(3^+)(m_1) = (m_1)(m_1^{-1})(3^+)(m_1) = (m_1)(3^-)$$

读者可利用点群 $3m$ 的乘法表 3-5 验证之.

3-2-3 共轭类

在群 G 中任取一元素 y, 用群 G 中所有的元素对 y 进行变换, 找出一切与 y 共轭的元素,这些元素的集合叫做群 G 中以 y 为代表的共轭类. 容易证明:

(1) 共轭是相互的,即若 z 与 y 共轭:

$$z = aya^{-1} \tag{3-21}$$

则 y 也与 z 共轭:

$$y = (a^{-1})z(a^{-1})^{-1} \tag{3-22}$$

(2) 共轭是可以传递的,即若 y 和 z 都与 x 共轭:

$$y = axa^{-1} \tag{3-23}$$

$$z = bxb^{-1} \tag{3-24}$$

则

$$z = (ba^{-1})y(ba^{-1})^{-1} \tag{3-25}$$

即 z 与 y 共轭. 以上式 (3-21) 至 (3-25) 各式中的 a, b 均为群 G 内的元素, 因而 a^{-1}, b^{-1}, ba^{-1} 等也是群 G 内的元素; 又

$$(a^{-1})^{-1} = a, \ (ba^{-1})^{-1} = ab^{-1}$$

因此, 前述群 G 中以 y 为代表的共轭类中的所有元素都是互相共轭的, 而且与其中任一元素共轭的全部元素也都在这共轭类中. 另一方面, 任意两个不同的共轭类不可能有公共的元素,否则,共轭可传递这一规则就使这两个集合合并成一个共轭类了. 这样我们就

可唯一地把群 **G** 分成若干个共轭类．例如，乘法表 (3-1) 至 (3-4) 描述的四阶群中每一元素自成一个共轭类．这些是一个一般性定理的特例，这定理是：

在一个交换群中，每一个元素自成一个共轭类，而不可能有两个互相共轭的元素．证明方法很简单：设 b 为某交换群中的任一元素，则用群中任意元素 a 对 b 进行变换都得到 b 自己，参看式 (3-17) 和 (3-18)．

再举一个把群中的全部元素分成若干个共轭类的例子．乘法表 3-5 描述的由 1, 3^+, 3^-, m_1, m_2, m_3 等六个元素构成的 6 阶群可分成三个共轭类，即 $\{1\}$, $\{m_1, m_2, m_3\}$ 和 $\{3^+, 3^-\}$．

共轭类中包含的元素的个数称为这个共轭类的阶．可以证明，共轭类的阶必为它所属群的阶的一个因数．例如，前述 4 阶群中每一元素自成一共轭类，即每个共轭类的阶都是 1，这显然是其所属群的阶 (4) 的因子．又如，乘法表 3-5 描述的 6 阶群的三个共轭类的阶分别是 1, 3 和 2，它们都是 6 的因子． 为要证明这定理，需要有子群和群的陪集展开(见 § 3-3) 的概念．对此感兴趣的读者可参阅文献 [2]．

§ 3-3　子群和群的陪集展开[1-3]

3-3-1　子群和母群

某个群 **G** 中的一部分元素的集合(子集合)可能也构成一个群，这个较小的群称为群 **G** 的子群．例如，乘法表 3-2 描述的 4 阶群中，1 与 −1 两个元素就构成一个子群，其乘法表为表 3-7．

表 3-7

	1	−1
1	1	−1
−1	−1	1

又一个例子：乘法表 (3-1) 规定的群显然含有三个子群，分别为 $\{1, 2[001]\}$, $\{1, m[001]\}$ 和 $\{1, \bar{1}\}$ 它们的乘法表分别为表 3-8，表 3-9，表 3-10．

表 3-8

	1	2
1	1	2
2	2	1

表 3-9

	1	m
1	1	m
m	m	1

表 3-10

	1	$\bar{1}$
1	1	[illegible]
$\bar{1}$	$\bar{1}$	[illegible]

此外，任何一个群都含有两个子群，即该群自己以及单位元 1，这两个子群叫显然子群，其它子群叫真子群。

为了检验群 $\boldsymbol{G}$ 中的某子集合是否为群，只需检验封闭性与逆元这两条性质是否成立。因为对群 $\boldsymbol{G}$ 中的任意三元素的乘积，结合律已成立，当然对 $\boldsymbol{G}$ 中的任意子集合内的任意三元素的乘积，结合律也必然成立；此外，由封闭性和逆元的存在性，作出子集内任一元素与其逆元的乘积，就立即得到单位元。

为了检验有限群 $\boldsymbol{G}$ 中的某子集合是否为群，则只要检验这子集合是否具备封闭性就够了。因为，若子集合是封闭的，阶数又是有限的，则按 3-1-3 节，对这子集合内任意元素 a，必存在一正整数 n，使 $a^n = 1$。若 $n > 1$，则 a^{n-1} 就是 a 的逆元；若 $n = 1$，则 $a = 1$，a 就是 a 自己的逆元。

乘法表 3-5 描述的群有四个真子群，它们是 $\boldsymbol{H}_1 = \{1, m_1\}$，$\boldsymbol{H}_2 = \{1, m_2\}$，$\boldsymbol{H}_3 = \{1, m_3\}$ 和 $\boldsymbol{H}_4 = \{1, 3^+, 3^-\}$。

通常习惯用 $\boldsymbol{H}$ 表示群 $\boldsymbol{G}$ 的子群。我们也可反过来说，群 $\boldsymbol{G}$ 是群 $\boldsymbol{H}$ 的母群。群 $\boldsymbol{G}$ 的母群则通常采用符号 $\boldsymbol{S}$。

下面再介绍最大子群和最小母群的概念。如果群 $\boldsymbol{H}$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的真子群，即

$$\boldsymbol{H} \subset \boldsymbol{G}$$

（这里的数学符号 $\subset$ 表示集合 $\boldsymbol{H}$ 中的元比集合 $\boldsymbol{G}$ 中少，是集合 $\boldsymbol{G}$ 的元的一部分），而且不存在满足条件

$$\boldsymbol{H} \subset \boldsymbol{M} \subset \boldsymbol{G}$$

的群 $\boldsymbol{M}$，则称 $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的最大子群，$\boldsymbol{G}$ 是 $\boldsymbol{H}$ 的最小母群。

例如，平面点群 $6mm$ 的子群 $3m$ 和 6 都是它的最大子群。但 $6mm$ 的子群 3 不是它的最大子群，因为有

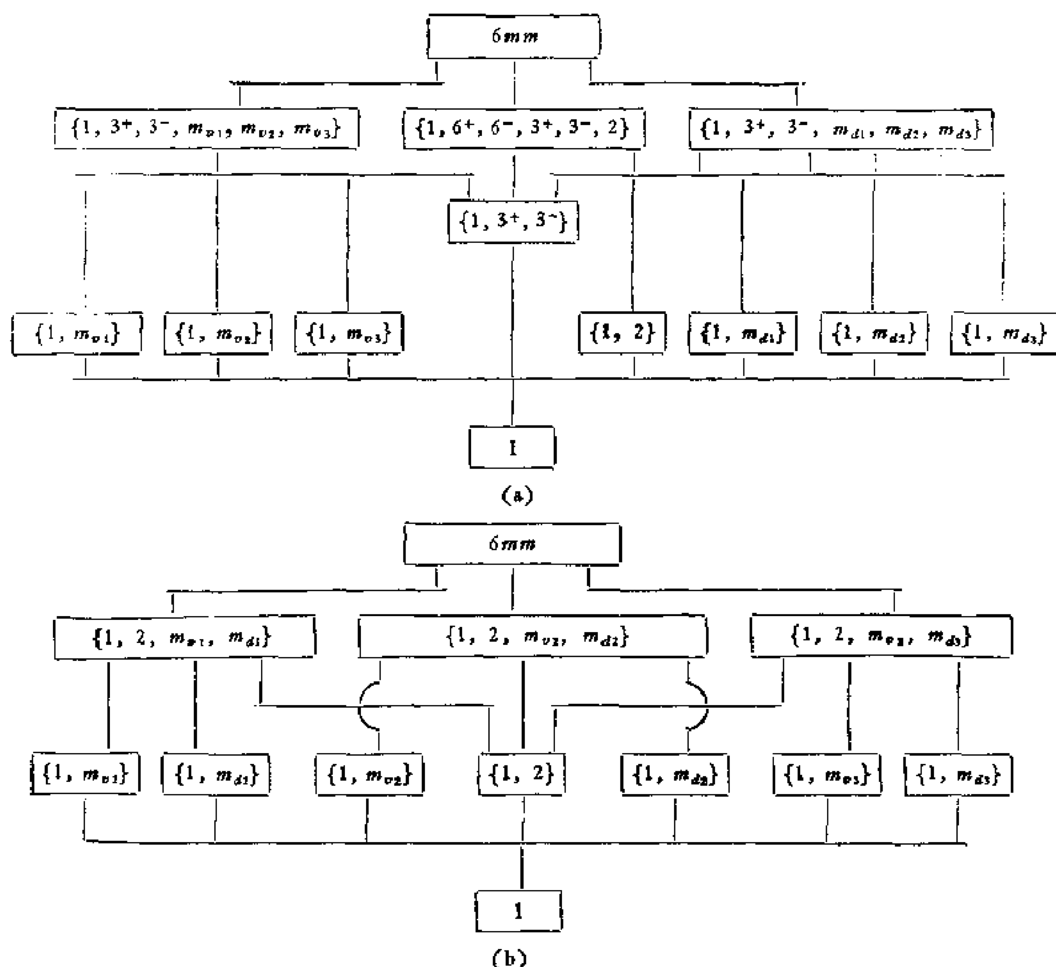
$$3 \subset 3m \text{ 或 } 6 \subset 6mm$$

即点群 $3m$ 或 6 都是点群 $6mm$ 的真子群，同时又是点群 3 的母群。

如果把有限群 $\boldsymbol{G}$ 与它的所有最大子群分别用线连起来，然后再把这些子群又与它们各自的最大子群连起来，如此继续下去就可到仅含单位元的 1 阶群 1。绘图时最好按群的阶数的高低确定该群的符号的位置。这样得到的图叫群 $\boldsymbol{G}$ 的子群网。例如，表 2-1 和图 2-2 中所列点群

$$6mm = \{1, 6^+, 6^-, 3^+, 3^-, 2, m_{v1}, m_{v2}, m_{v3}, m_{d1}, m_{d2}, m_{d3}\}$$

的子群网绘于图 3-2。为了绘图的清晰，$6mm$ 的子群网分成 (a) 与 (b) 两部分绘出。这种子群网图中每条线所连接的两个群中，下面的群是上面的群的最大子群，上面的群是下面的群的最小母群。一个群可能有若干个最大子群，如点群 $6 = \{1, 6^+, 6^-, 3^+, 3^-, 2\}$ 有两个阶数不同的最大子群 $3 = \{1, 3^+, 3^-\}$ 和 $2 = \{1, 2\}$；也可能有若干个最小母群，如点群 6 与 $3m = \{1, 3^+, 3^-, m_1, m_2, m_3\}$ 都是点群 $3 = \{1, 3^+, 3^-\}$ 的最小母群。



(a)

(b)

图 3-2 点群 6*mm* 的子群网

群论在晶体学中的相当一部分应用就是先考虑一些简单的群 H，再以群 H 为基础增加一些适当的操作找出它们的母群。用这种方式由简单的群构成复杂的群。群-子群关系在推导晶体学点群(第四章)、空间群(第七章)、彩色群(第十一章)以及相变研究(第十章)中都很重要。在§8-8再详细讨论空间群的母子群关系。

3-3-2 群 G 展开成其子群 H 的陪集

设群 G 的某一子群 H 的阶为 r，含有下列 r 个互不相同的元素:

$$H=\{h_1, h_2, \cdots, h_r\} \tag{3-26}$$

设 b 是 G 的某一不属于子群 H 的元素，则元素 $bh_1, bh_2, \cdots, bh_r$ 的集合叫做子群 H 的一个左陪集，可简写为 bH。类似地可有右陪集 $Hb=\{h_1b, h_2b, \cdots, h_rb\}$。一般说来，$H$ 的右陪集与左陪集是两种不同的集合。当然在某些条件下它们也可是同一集合。

在交代了陪集的含意之后，我们现在将群 G 展开成其子群 H 的陪集(比如说，左陪集)。设 b_2 是群 G 中不属于 H 的某一元素，作左陪集

$$b_2H=\{b_2h_1, b_2h_2, \cdots, b_2h_r\} \tag{3-27}$$

式(3-27)中的各元素是互不相同的都不属于 H 的元素。若群 G 还有不属于式(3-26)

与 (3-27) 的元素，任选其中之一记为 b_3，再作陪集

$$b_3\boldsymbol{H}=\{b_3h_1, b_3h_2, \cdots, b_3h_r\} \tag{3-28}$$

如此继续下去直至群 $\boldsymbol{G}$ 中再无剩余元素为止．于是群 $\boldsymbol{G}$ 中的全部元素被展开成子群 $\boldsymbol{H}$ 及其陪集如下(其中 b_1 等于单位元 1)：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G}&=b_1\boldsymbol{H}\cup b_2\boldsymbol{H}\cup b_3\boldsymbol{H}\cup\cdots\cup b_s\boldsymbol{H}\\&=b_1\boldsymbol{H}+b_2\boldsymbol{H}+b_3\boldsymbol{H}+\cdots+b_s\boldsymbol{H}\end{aligned} \tag{3-29a}$$

式中符号∪与＋都表示将几个集合合并所得之集合，前者是数学中较正规的符号，但本书中有时也用普通的加号“＋”表示几个集合合并．式中

$$\left.\begin{aligned}b_1\boldsymbol{H}&=h_1, h_2, \cdots, h_r\\b_2\boldsymbol{H}&=b_2h_1, b_2h_2, \cdots, b_2h_r\\b_3\boldsymbol{H}&=b_3h_1, b_3h_2, \cdots, b_3h_r\\&\cdots\\b_s\boldsymbol{H}&=b_sh_1, b_sh_2, \cdots, b_sh_r\end{aligned}\right\} \tag{3-29b}$$

这样，群 $\boldsymbol{G}$ 就展开成了子群 $\boldsymbol{H}$ 的左陪集．显然式 (3-29) 含有 sr 个元素，其中 r 是子群 $\boldsymbol{H}$ 的阶，展开中所含陪集的数目 s 叫做子群 $\boldsymbol{H}$ 在群 $\boldsymbol{G}$ 中的指数．

显然，式 (3-29) 中的各元素都属于群 $\boldsymbol{G}$，而且可证明它们是互不相同的．为证明式 (3-29) 中各元素互不相同，我们需证明两点：

(1) 同一陪集内的元素是互不相同的：用反证法，若 $b_mh_i=b_mh_j$，则左乘 b_m^{-1} 后得 $h_i=h_j$，这意味着子群 $\boldsymbol{H}$ 中互不相同的两元素 h_i 与 h_j 应相等，显然不对．

(2) 不同陪集内的元素互不相同：也用反证法，设后面某一陪集 $b_n\boldsymbol{H}$ 中的某一元素 b_nh_i 等于前面某一陪集 $b_m\boldsymbol{H}$ 中的某一元素 b_mh_j：$b_nh_i=b_mh_j$．右乘 h_i^{-1}，并注意 $h_jh_i^{-1}=h_k$ 是子群 $\boldsymbol{H}$ 中的某一个元素(群中必含有逆元且群具有封闭性)，这就说明 $b_n=b_mh_k$ 是陪集 $b_m\boldsymbol{H}$ 中的一个元素．但我们在展开成陪集时每个新陪集的代表元素 b_n 都是群 $\boldsymbol{G}$ 中不属于已有陪集的元素，这一矛盾说明不可能有

$$b_nh_i=b_mh_j$$

既然 $\boldsymbol{G}$ 内的全部元素都在式 (3-29) 内，式 (3-29) 内的元素又都属于 $\boldsymbol{G}$ 且互不相同，那么式 (3-29) 就恰是群 $\boldsymbol{G}$ 的全部元素的表．因此，群 $\boldsymbol{G}$ 的阶是 $q=sr$．

这样我们就证明了下列定理：

拉格朗日 (Lagrange) 定理(陪集展开定理)：

群 $\boldsymbol{G}$ 的阶 q 必为其子群 $\boldsymbol{H}$ 的阶 r 的整数倍．或者说，子群 $\boldsymbol{H}$ 的阶 r 是群 $\boldsymbol{G}$ 的阶 q 的因子．商 $q/r=s$ 就叫子群 $\boldsymbol{H}$ 在 $\boldsymbol{G}$ 中的指数．

下面举几个例子：

(1) 乘法表 3-2 描述的群可展开成子群 $\{1,-1\}$ 的陪集如下：$\{1, -1\}$ 和 $\sqrt{-1}\{1,-1\}=\{\sqrt{-1}, -\sqrt{-1}\}$．

(2) 乘法表 3-5 描述的群 $\boldsymbol{G}$ 含有一个 3 阶子群 $\boldsymbol{H}_4=\{1, 3^+, 3^-\}$，$\boldsymbol{G}$ 可展开成这 3 阶子群的左陪集如下：

$$\boldsymbol{H}_4=\{1, 3^+, 3^-\},\ m_1\boldsymbol{H}_4=\{m_1, m_2, m_3\}$$

这群还可展开成它的 2 阶子群 $\boldsymbol{H}_1=\{1, m_1\}$ 的左陪集：

$$\boldsymbol{H}_1=\{1, m_1\},\ 3^+\boldsymbol{H}_1=\{3^+, m_3\},\ 3^-\boldsymbol{H}_1=\{3^-, m_2\}$$

读者可以很容易地验证:在 3-3-1 节中所举的子群的例子全部遵从 Lagrange 定理.

我们称陪集 $bH=\{bh_1, bh_2, \cdots, bh_r\}$ 中的 b 为该陪集的代表元. 其实,陪集 bH 中的任一元 bh_i 都可作为这陪集的代表元,即

$$(bh_i)H = bH$$

这里 $h_i \in H$. 例如,当点群 $3m$ 对其子群 $H_4=\{1, 3^+, 3^-\}$ 展开成陪集时, 陪集 $\{m_1, m_2, m_3\}$ 既可写成 $m_1H_4=\{m_1, m_13^+, m_13^-\}=\{m_1, m_2, m_3\}$ 的形式,也可写成

$$m_2H_4=\{m_2, m_23^+, m_23^-\}=\{m_2, m_3, m_1\}$$

的形式,还可写成

$$m_3H_4=\{m_3, m_33^+, m_33^-\}=\{m_3, m_1, m_2\}$$

的形式,即 $m_1H_4=(m_13^+)H_4=(m_13^-)H_4$. 这一命题可以一般地证明如下:

一方面, $(bh_i)H$ 包含有 r 个互不相同的元;另一方面,这些元都属于陪集 bH, 例如 $(bh_i)h_j=b(h_ih_j)$, 由于 H 是群, $h_ih_j\in H$, 故 $(bh_i)h_j \in bH$.

由此不难证明,在给定了群 G 及其子群 H 之后, 虽然把 G 对 H 展开成陪集的过程中,每一步选什么元作为陪集的代表元有很大的任意性,但最后得到的 s 个陪集却是唯一的.

3-3-3 共轭子群

设群 G 有一个 r 阶子群

$$H=\{h_1(=1), h_2, \cdots, h_r\}$$

我们用群 G 中的某一元素 a 把整个子群变换成另一个集合

$$aHa^{-1}=\{ah_1a^{-1}, ah_2a^{-1}, \cdots, ah_ra^{-1}\}$$

显然这集合内的元素都是群 G 的元素 ($aHa^{-1}\subset G$). 容易证明, 这一集合也是 G 的一个子群. 按 3-3-1 节,只需验证这一集合具有封闭性,即

$$(ah_ia^{-1})(ah_ja^{-1})=a(h_ih_j)a^{-1}$$

由于 H 是群, h_ih_j 也是 H 中的某一元素, 故 $ah_ih_ja^{-1}$ 也是子集合 aHa^{-1} 中的某一元素. 由于子集合 aHa^{-1} 具有封闭性, 所以它就是 G 的一个子群. 我们称 aHa^{-1} 为与 H 共轭的子群,或称之为 H 的共轭子群.

例如乘法表 3-5 描述的群 G 中的三个 2 阶子群 $H_1=\{1, m_1\}$, $H_2=\{1, m_2\}$, $H_3=\{1, m_3\}$ 互相共轭. 比如说, $3^+[001]$ 把 H_1 变换成 H_2:

$$(3^+[001])\ (m_1)\ (3^-[001])^{-1}=m_2$$

$3^-[001]$ 把 H_1 变换成 H_3; m_2 把 H_1 也变换成 H_3; 等等. 读者既可用乘法表 3-5 对此直接进行验证,也可用 3-2-1 节中关于共轭操作的定理立即得出上述结果.

一般说来,如果某客体(晶体或分子)具有若干个同种类的对称元素(如点群 $3m$ 中的三张互成 120° 的镜面 m_1, m_2 与 m_3, 见图 2-2), 而且该客体的对称操作群 G 中存在着使这些对称元素相互重合的对称操作 (如点群 $3m$ 中的 $3^+[001]$ 和 $3^-[001]$), 我们就称这些对称元素互相共轭. 注意,“对称元素”是对称操作据以进行的几何元素,如轴、面、点(对称中心)等, 而不是对称群的元素. 对称群的群元是对称操作, 如 $(3^+[001], 000)$, $(3^-[001], 000)$ 等等. 按 3-2-1 节中关于共轭操作的定理,这几个共轭对称元素的对称操作群(如上例中的子群 H_1, H_2 和 H_3) 就是 G 中互相共轭的子群.

群 **G** 中所有互相共轭的子群的集合称为完整的共轭子群组．如上例中 H_1，H_2 与 H_3 三个子群一起构成一个完整的共轭子群组．由于共轭的传递性，两个完整的共轭子群组不可能有公共的子群．

3-3-4 不变子群

若群 **G** 中的任一元素 a 都把 **G** 的某一子群 **H** 变换成 **H** 自己，即

$$aHa^{-1}=H \tag{3-30a}$$

则称子群 **H** 为自轭子群，或不变子群，或正规子群．

由于式（3-30a）与下式等价，即

$$aH=Ha \tag{3-30b}$$

而式（3-30b）等号两边分别是子群 **H** 的左陪集和右陪集：

$$aH=ah_1,\ ah_2,\cdots,\ ah_r$$
$$Ha=h_1a,\ h_2a,\cdots,\ h_ra$$

故有下列定理：

H 为 **G** 的不变子群的充要条件是其对 **G** 中任何元素 a 的左陪集与右陪集相等．

当然式（3-30b）中的等号只意味着这两个陪集内含有的元素一样，但元素的次序可以不同．显然，由于 **H** 是群，式（3-30b）并不意味着交换律成立．

又：每一指数为 2 的子群都是不变子群．因为，当子群 **H** 的指数为 2 时，群 **G** 对子群的左、右陪集展开分别为

$$G=H\cup aH$$

和

$$G=H\cup Ha$$

既然两种展开中 **H** 是公共的，式（3-30b）就必然成立，故 **H** 是不变子群．

例如乘法表 3-5 描述的 6 阶群 3m 的子群

$$H_1=\{1,\ m_1\},\ \ H_2=\{1,\ m_2\},\ \ H_3=\{1,\ m_3\}$$

都不是不变子群，但子群 $H_4=\{1,\ 3^+,\ 3^-\}$ 是不变子群．这既可用乘法表 3-5 验证，也可用共轭变换的定理验证，因为这 6 阶群的任一对称操作都把子群 H_4 的对称元素（3 次旋转轴）变换成该对称元素自己．此外，H_4 在这 6 阶群中的指数为 2，由本节刚才所述定理，当然是不变子群．

不难证明，不变子群还可定义为：当群 **G** 的子群 **H** 完全由 **G** 的完整的共轭类构成时，**H** 就称为不变子群．

3-3-5 商群

与不变子群相联系的一个重要而有用的特性可表述成下列定理：把群 **G** 展开成其子群 **H** 的陪集，这些陪集的集合构成一个群的充要条件是 **H** 为 **G** 的不变子群．

先证明充分条件部分．设

$$H=\{h_1(=1),\ h_2,\cdots,\ h_r\} \tag{3-26}$$

是群 **G** 的一个子群，群 **G** 展开成 **H** 的陪集得

$$G=b_1H\cup b_2H\cup b_3H\cup\cdots\cup b_lH \tag{3-29}$$

现在我们定义陪集 b_iH 与 b_jH 的乘积 $(b_iH)(b_jH)$ 为陪集 b_iH 中的 r 个元分别与

陪集 b_iH 中的 r 个元的乘积的集合。表面上看来，似乎应得到 r^2 个元的集合。但由于 H 是不变子群，即

$$b_iH = Hb_i$$

我们可以证明这 r^2 个乘积中大部分是重复的，互不相同的恰为 r 个，它们构成一个含有元 (b_ib_j) 的陪集 $(b_ib_j)H$:

$$\begin{aligned}(b_iH)(b_jH) &= b_i(Hb_j)H = b_i(b_jH)H \\ &= (b_ib_j)HH = (b_ib_j)H \end{aligned} \tag{3-31}$$

现举例说明如下：设群 G 为乘法表 3-5 所示点群 $3m$，群 G 对其子群 $H_1=\{1, m_1\}$ 展开成陪集得

$$G = H_1 \cup 3^+H_1 \cup 3^-H_1$$

即

$$\{3m\} = \{1, m_1\} \cup \{3^+, m_3\} \cup \{3^-, m_2\}$$

陪集 3^+H_1 与 3^-H_1 的乘积是

$$(3^+H_1)(3^-H_1) = \{1, m_1, m_2, 3^-\}$$

由 4 个元组成，不是一个陪集。

但若将点群 $3m$ 按其不变子群 $H_4=\{1, 3^+, 3^-\}$ 展开成陪集：$\{3m\}=H_4\cup m_1H_4=\{1, 3^+, 3^-\}\cup\{m_1, m_2, m_3\}$，则容易证明：

$$\left.\begin{aligned}(H_4)(H_4) &= H_4 \\ (H_4)(m_1H_4) &= m_1H_4 \\ (m_1H_4)(H_4) &= m_1H_4 \\ (m_1H_4)(m_1H_4) &= H_4\end{aligned}\right\} \tag{3-32}$$

即任二陪集的乘积由三个元组成，也恰为某一个陪集。

以上证明了封闭性。其次证明陪集 $H = b_1H$ (b_1 = 单位元 1) 起着单位元的作用：

$$\left.\begin{aligned}(b_iH)H &= b_i(HH) = b_iH \\ H(b_iH) &= (Hb_i)H = (b_iH)H = b_iH\end{aligned}\right\} \tag{3-33}$$

再次证明含有 b_i^{-1} 的陪集 $b_i^{-1}H$ 起着陪集 b_iH 的逆元的作用：

$$\left.\begin{aligned}(b_i^{-1}H)(b_iH) &= (b_i^{-1}b_i)(HH) = H \\ (b_iH)(b_i^{-1}H) &= (b_ib_i^{-1})(HH) = H\end{aligned}\right\} \tag{3-34}$$

最后，陪集的乘法运算遵从结合律。由式 (3-31) 有：

$$\begin{aligned}[(b_iH)(b_jH)](b_kH) &= [(b_ib_j)H](b_kH) = [(b_ib_j)b_k]H \\ &= [b_i(b_jb_k)]H = (b_iH)[(b_jb_k)H] \\ &= (b_iH)[(b_jH)(b_kH)]\end{aligned} \tag{3-35}$$

至此已证明群 G 的陪集的集合式 (3-29) 关于陪集的乘积运算（陪集的乘积运算的定义见上文）满足群的四个基本性质。

例如，上述点群 $3m$ 对不变子群 H_4 展开所得两个陪集 $H_4=\{1, 3^+, 3^-\}$ 和 $m_1H_4=\{m_1, m_2, m_3\}$ 构成一个群，由式 (3-32) 可见，H_4 起着单位元的作用，m_1H_4 的逆元即 m_1H_4 自己。式 (3-32) 实际上就是这陪集构成的群的乘法表 3-11。

以下证明本定理的必要条件部分。

表 3-11

左 \ 乘积 \ 右	H_4	m_1H_4
H_4	H_4	m_1H_4
m_1H_4	m_1H_4	H_4

设群 G 展开成其子群 H 的陪集 (3-29)，陪集的集合构成群，则任选二陪集 b_iH 与 $b_i^{-1}H$，其积应为一陪集：

$$(b_iH)(b_i^{-1}H) = b_kH$$

但因 $b_ib_i^{-1} \in (b_iH)(b_i^{-1}H) = b_kH$，而 $b_ib_i^{-1}$ 等于单位元 1，可见陪集 b_kH 内含有单位元 1，即陪集 b_kH 就是子群 H，因而

$$(b_iH)(b_i^{-1}H) = H$$

或

$$(b_iHb_i^{-1})H = H$$

等式左边表示两个集合 $b_iHb_i^{-1}$ 与 H 中的元素的乘积的集合，上式说明，这一集合就是包含 r 个元的子群 H. 注意集合 H 含有单位元 1，故集合 $b_iHb_i^{-1}$ 是等式左边的集合的一部分，因而属于子群 H；但集合 $b_iHb_i^{-1}$ 又含有 r 个互不相同的元，因此有

$$b_iHb_i^{-1} = H$$

由于 $b_i \in G$ 是任取的，这式子说明 H 是群 G 的不变子群.

现在我们可以了解，为什么点群 $3m$ 对其子群 $H_1 = \{1, m_1\}$ 展开所得的三个陪集 H_1, 3^+H_1 和 3^-H_1 的集合不能构成群. 这是因为子群 $H_1 = \{1, m_1\}$ 不是点群 $3m$ 的不变子群. 同理，点群 $3m$ 对其子群 $H_2 = \{1, m_2\}$ 或 $H_3 = \{1, m_3\}$ 展开所得陪集的集合也不能构成群.

至此定理已证毕. 群 G 的陪集构成的群称为 G 对其不变子群 H 的商群，或称为 H 在 G 中的因子群，用符号 G/H 表示.

3-3-6 同构与同态

两个或多个群、其元素的具体含意不同，但却可能具有同样的形式. 若群 G 与 G' 同阶，G 中的任一元 g_i 皆与 G' 中的某唯一的元 g_i' 对应，G 中的乘积 g_ig_j 与 G' 中的乘积 $g_i'g_j'$ 对应，则称群 G 与 G' 同构. 换句话说，若两个同阶的群有同一种乘法表，则称这两个群同构.

例如，乘法表 3-7 至表 3-10 描述四个二阶群，每个群中元素的具体意义完全不同，但这四个乘法表却一样，故它们互相同构.

又如，乘法表 3-2 至表 3-4 描述的三个 4 阶群也同构.

但这并不意味着任意两个同阶的群都同构. 例如乘法表 3-1 描述的 4 阶群就不与上述由乘法表 3-2 至表 3-4 描述的三个 4 阶群同构.

下面再介绍同态即广义同构的概念.

若群 $G = \{g_1; g_2; \cdots; g_n\}$ 和群 $G' = \{g_{11}, g_{12}, \cdots, g_{1r}; g_{21}, g_{22}, \cdots, g_{2r}; \cdots; g_{n1},$

$g'_{i2}, \cdots, g'_{ir}\}$ 两者之间存在着下列对应关系：

$g'_{11}, g'_{12}, \cdots, g'_{1r}$ 对应于 g_1；

$g'_{21}, g'_{22}, \cdots, g'_{2r}$ 对应于 g_2；

$\cdots$

$g'_{s1}, g'_{s2}, \cdots, g'_{sr}$ 对应于 g_s.

且 $g'_{ik}\, g'_{jl}$ 对应于 $g_i g_j$.

我们就称 G' 与 G 是同态群，记成 $G' \sim G$. 若把 G 写成

$$G = \{\underbrace{g_1, g_1, \cdots, g_1}_{r\text{个}};\ \underbrace{g_2, g_2, \cdots, g_2}_{r\text{个}};\ \cdots;\ \underbrace{g_s, g_s, \cdots, g_s}_{r\text{个}}\}$$

则 G 与 G' 也有同样的乘法表.

同阶的同态群就是同构群.

现在我们研究群 G 与其商群 G/H 的结构之间的关系。这两个群可比较如下：

群 G	群 G/H
$h_1(=1), h_2, \cdots, h_r$	H
$b_2h_1, b_2h_2, \cdots, b_2h_r$	b_2H
$\cdots$	$\cdots$
$b_ih_1, b_ih_2, \cdots, b_ih_r$	b_iH
$\cdots$	$\cdots$
$b_sh_1, b_sh_2, \cdots, b_sh_r$	b_sH

$(b_1 = h_1 = 1)$

可见群 G 中第 i 列以 b_i 为代表的 r 个元对应于群 G/H 中一个元 b_iH；若 b_ib_j 处于群 G 中第 k 列内，则群 G 中第 i 列的 r 个元 $b_ih_1, b_ih_2, \cdots, b_ih_r$ 与第 j 列的 r 个元 $b_jh_1, b_jh_2, \cdots, b_jh_r$ 的乘积就是第 k 列的 r 个元 $b_kh_1, b_kh_2, \cdots, b_kh_r$，与群 G/H 中的元 b_kH 对应. 这是 r 比 1 的对应关系. 因此，群 G 与其商群 G/H 同态.

例如，点群 $3m$ 对其不变子群 $H_4 = \{1, 3^+, 3^-\}$ 的商群 $\{H_4, m_1H_4\}$ 就与点群 $3m$ 同态，它们有相同的乘法表，见表 3-5 与表 3-11.

§3-4 乘积群[3-8]

若已知若干较简单的对称操作群，在一定条件下，可由它们得到一些较复杂的群，使较简单的群是较复杂的群的子群，而且较复杂的群的共轭类的划分，群的表示等特性往往可由较简单的群的这些特性推导出来. 此外，利用弱直积群（3-4-3 节）的概念，还能方便地将群展开成其子群的陪集，在研究相变的群-子群关系（第十章）时有用.

3-4-1 外直积

设两个对称操作群 H 与 P：

$$H = \{1, h_2, h_3, \cdots, h_r\} \tag{3-36}$$

$$P = \{1, p_2, p_3, \cdots, p_s\} \tag{3-37}$$

（1）除单位元 1 外再没有公共元.

（2）它们的元互相相乘时遵从交换律：

$$h_i p_j = p_j h_i \tag{3-38}$$

则

（1）群 **H** 中任一元 h_i 与群 **P** 中任一元 p_j 的乘积的集合

$$\boldsymbol{G} = \{h_i p_j\} = \{p_j h_i\} \tag{3-39}$$

构成一个群．我们称群 **G** 是群 **H** 与 **P** 的外直积，记为

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \otimes \boldsymbol{P} = \boldsymbol{P} \otimes \boldsymbol{H}, \text{ 或 } \boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \times \boldsymbol{P} = \boldsymbol{P} \times \boldsymbol{H}$$

（2）外直积群 **G** 的阶 q 为 **H** 与 **P** 的阶之乘积：

$$q = rs$$

（3）群 **H** 与 **P** 都是群 **G** 的不变子群．

（4）群 **G** 中的共轭类，由群 **H** 与 **P** 中的共轭类的乘积给出．

由交换律（3-38），集合 $\boldsymbol{G} = \{h_i p_j\}$ 中元素的乘法规则可按下式归结为群 **H** 与群 **P** 内的乘法，即

$$(h_i p_j)(h_l p_m) = (h_i h_l)(p_j p_m) \tag{3-40}$$

为要证明群 **H** 与 **P** 的元素的乘积的集合 **G**（3-39）构成群，需逐项检验四条基本性质：

（1）封闭性：由式（3-40），集合 **G** 中任意两元素 $h_i p_j$ 与 $h_l p_m$ 之积

$$(h_i p_j)(h_l p_m) = (h_i h_l)(p_j p_m) = (h_u p_v)$$

仍在集合 **G** 内．

（2）结合律：由式（3-40）

$$\begin{aligned}[(h_1 p_1)(h_2 p_2)](h_3 p_3) &= [(h_1 h_2)(p_1 p_2)](h_3 p_3) \\ &= (h_1 h_2 h_3)(p_1 p_2 p_3) = (h_1 p_1)[(h_2 h_3)(p_2 p_3)] \\ &= (h_1 p_1)[(h_2 p_2)(h_3 p_3)]\end{aligned}$$

（3）单位元：就是群 **H** 与 **P** 的公共元 1．

（4）逆元：$h_i p_j$ 的逆元就是 $h_i^{-1} p_j^{-1}$．

集合 $\boldsymbol{G} = \{h_i p_j\}$ 中的 $i = 1, 2, \cdots, s$，$j = 1, 2, \cdots, r$，共有 sr 个元素．为要证明群 **G** 的阶 $q = sr$，只需证明集合 **G** 中的各元素互不相同．

设

$$h_i p_j = h_l p_m$$

则

$$h_l^{-1} h_i = p_m p_j^{-1}$$

此等式左边是群 **H** 的某个元，右边是群 **P** 的某个元．因为群 **H** 与 **P** 的公共元是单位元 1，我们有

$$h_l^{-1} h_i = p_m p_j^{-1} = 1$$

因而 $h_l = h_i$，$p_m = p_j$．即等式 $h_i p_j = h_l p_m$ 成立的必要条件是 $l = i$，$m = j$，可见集合 **G** 中的元互不相同．

群 **H** 中的每一元 $h_i = h_i \cdot 1$ 皆在集合 **G** 中，故 **H** 是 **G** 的子群．又因为用群 **G** 中的任何一个元 $h_i p_j$ 对群 **H** 中的任一元素 h_l 进行变换：

$$(h_i p_j) h_l (h_i p_j)^{-1} = (h_i h_l h_i^{-1})(p_j p_j^{-1}) = h_i h_l h_i^{-1}$$

得到的还是群 **H** 中某一元，故群 **H** 是群 **G** 的不变子群．同理可证明群 **P** 是群 **G** 的不变子群．

现在举例说明“群 G 中的共轭类由群 H 与 P 中的共轭类的乘积给出”这一命题的含意。设群 H 的阶为 6，分成三个共轭类，即

$$K_1^H = 1,\ K_2^H = \{h_2, h_3\},\ K_3^H = \{h_4, h_5, h_6\}$$

群 P 的阶为2，分成两个共轭类，即

$$K_1^P = 1,\ K_2^P = p_2$$

则它们的外直积群 $G = H\otimes P$ 的阶为 $6\times 2 = 12$，有 $3\times 2 = 6$ 个共轭类，分别由 K_i^H 与 K_j^P 中的元的乘积的集合构成。也就是说，表 3-12 所列的群 $G = H\otimes P$ 的元中框在一起的元构成一个共轭类。

表 3-12　外直积群 $G = H\otimes P$ 中共轭类的划分

H \ $G = H\otimes P$ \ P	$K_1^P = \boxed{1}$	$K_2^P = \boxed{p_2}$
$K_1^H = \boxed{1}$	$\boxed{1}$	$\boxed{p_2}$
$K_2^H = \{h_2, h_3\}$	$\{h_2, h_3\}$	$\{h_2p_2, h_3p_2\}$
$K_3^H = \{h_4, h_5, h_6\}$	$\{h_4, h_5, h_6\}$	$\{h_4p_2, h_5p_2, h_6p_2\}$

现在让我们证明这命题。设群 H 中某共轭类由下列 m 个元构成：

$$x_1, x_2, \cdots, x_m \tag{3-41}$$

群 P 中某共轭类由下列 n 个元素构成：

$$y_1, y_2, \cdots, y_n \tag{3-42}$$

则直积群 $G = H\otimes P$ 中由上述两共轭类中的元的乘积构成的集合是

$$\begin{array}{lll} x_1y_1, & x_1y_2, \cdots, & x_1y_n \\ x_2y_1, & x_2y_2, \cdots, & x_2y_n \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ x_my_1, & x_my_2 \cdots, & x_my_n \end{array} \tag{3-43}$$

若群 H 中某元 h_i 把 x_r 变换成 $x_{r'}$：

$$h_ix_rh_i^{-1} = x_{r'} \tag{3-44}$$

这里 x_r 与 $x_{r'}$ 都属于集合(3-41)；又群 P 中某元 p_j 把 y_s 变换成 $y_{s'}$：

$$p_jy_sp_j^{-1} = y_{s'} \tag{3-45}$$

这里 y_s 与 $y_{s'}$ 都属于集合 (3-42)，则由式 (3-40) 可以证明直积群 $G = H\otimes P$ 中的元 h_ip_j 将把 x_ry_s 变换成 $x_{r'}y_{s'}$：

$$(h_ip_j)(x_ry_s)(h_i^{-1}p_j^{-1}) = (h_ix_rh_i^{-1})(p_jy_sp_j^{-1}) = x_{r'}y_{s'} \tag{3-46}$$

因此，一方面，若 h_i 是群 H 中任意元，p_j 是群 P 中任意元，x_r 是群 H 的共轭类 (3-41) 中任意元，y_s 是群 P 的共轭类 (3-42) 中任意元，则式 (3-46) 意味着，用直积群

$G = H \otimes P$ 中任意元 $h_i p_i$ 对集合 (3-43) 中任意元 $x_r y_r$ 进行变换，得到的元素是 $x_{r'} y_{r'}$，它们仍属于集合 (3-43)，即集合 (3-43) 由群 G 的完整的共轭类组成．注意，至此并未证明集合 (3-43) 就是群 G 的一个共轭类，它可能由若干个共轭类组成．

另一方面，从直积群 G 的集合 (3-43) 中任意取两个元 $x_r y_r$ 与 $x_{r'} y_{r'}$．由于 x_r 与 $x_{r'}$ 都属于群 H 的一个共轭类 (3-41)，我们总可以在群 H 中找到某一元 h_i，它把 x_r 变换成 $x_{r'}$，见式 (3-44)．同理可在群 P 中找到某一元 p_i，它把 y_r 变换成 $y_{r'}$，即式 (3-45)．则式 (3-46) 说明，我们总可以在直积群 G 中找到某一元 $h_i p_i$，它把 $x_r y_r$ 变换成 $x_{r'} y_{r'}$．但 $x_r y_r$ 与 $x_{r'} y_{r'}$ 是从集合 (3-43) 中任意取的两元，因而集合 (3-43) 属于群 G 的一个共轭类，排除了集合 (3-43) 由群 G 的若干个共轭类组成的可能性．

综合上述两方面的结论，可知集合 (3-43) 恰为直积群 $G = H \otimes P$ 的一个共轭类，命题 (4) 得证．

现在举一个外直积的例子．在图 2-2 所示平面点群中，围绕 2 次轴的两个对称操作 1 与 2 构成一个群，记为 {2}；围绕过这 2 次轴的一张镜面 m_v 的两个对称操作 1 与 m_v 也构成一个群，记为 $\{m_v\}$．群 {2} 与群 $\{m_v\}$ 除 1 外再没有公共元，且它们的元的乘积遵从交换律：

$$2 \cdot m_v = m_v \cdot 2 = m_d$$

这里 m_d 是另一镜面反映操作，其镜面也过这 2 次轴，但与镜面 m_v 成 90° 角，见图 2-2．因此，群 {2} 与群 $\{m_v\}$ 的元的乘积的集合 $\{1, 2, m_v, m_d\}$ 构成一个群，这就是平面点群 $2mm$，见表 2-1．群 {2} 与群 $\{m_v\}$ 的阶各为 2，故其外直积群 $2mm$ 的阶为 $2 \times 2 = 4$．群 {2} 和群 $\{m_v\}$ 都是群 $2mm$ 的不变子群。群 {2} 划分为两个共轭类，即 1 与 2 各自成一共轭类；群 $\{m_v\}$ 也划分为两个共轭类，即 1 与 m_v 也各自成一共轭类．因此，直积群 $2mm$ 的四个元也各自成一共轭类．

3-4-2 半直积

设对称操作群 H [见式 (3-36)] 与群 P [见式 (3-37)]

(1) 除单位元 1 外再没有公共元；

(2) 在群 P 中任一元 p_i 的变换之下，群 H 是不变的，

$$p_i H p_i^{-1} = H \tag{3-47a}$$

得

$$p_i h_k p_i^{-1} = h_{k'} \in H \tag{3-47b}$$

且

$$(p_i h_k p_i^{-1})(p_i h_l p_i^{-1}) = p_i (h_k h_l) p_i^{-1} \tag{3-47c}$$

则

(1) 群 H 中任一元 h_i 与群 P 中任一元 p_i 的乘积的集合 $G = \{h_i p_i\}$ 构成一个群．我们称群 G 是群 H 与群 P 的半直积，记为 $G = H \wedge P = H \circledS P$．注意，这里并不要求群 P 在群 H 的元的变换之下不变；

(2) 半直积群 G 的阶 q 是群 H 与 P 的阶之乘积：$q = rs$；

(3) 群 H 是群 G 的不变子群．

由群 H 在 p_i 变换之下的不变性，见式 (3-47b) 我们可规定集合 $G = \{h_i p_i\}$ 中任二元 $(h_i p_j)$ 与 $(h_k p_l)$ 的乘法规则为

$$(h_i p_j)(h_k p_l) = h_i (p_j h_k p_j^{-1})(p_j p_l) \tag{3-48}$$

式中 $p_ih_kp_i^{-1} \in \boldsymbol{H}$，故式 (3-48) 等号右边前两个因子之积在群 $\boldsymbol{H}$ 内，后两个因子的乘积在群 $\boldsymbol{P}$ 内．因此

$$(h_ip_i)(h_kp_l) = h_mp_n$$

也是集合 $\boldsymbol{G}$ 中的一个元，即集合 $\boldsymbol{G}$ 具有封闭性．利用式 (3-48)，还可就结合律证明如下：

$$\begin{aligned}
[(h_1p_1)(h_2p_2)](h_3p_3) &= [h_1(p_1h_2p_1^{-1})p_1p_2](h_3p_3) \\
&= h_1(p_1h_2p_1^{-1})(p_1p_2h_3p_2^{-1}p_1^{-1})p_1p_2p_3 \\
&= h_1[p_1(h_2p_2h_3p_2^{-1})p_1^{-1}]p_1p_2p_3 \\
&= h_1p_1[h_2(p_2h_3p_2^{-1})p_2p_3] \\
&= (h_1p_1)[(h_2p_2)(h_3p_3)]
\end{aligned}$$

此外，群 $\boldsymbol{H}$ 与群 $\boldsymbol{P}$ 公共的单位元 1 即集合 $\boldsymbol{G}$ 中的单位元，集合 $\boldsymbol{G}$ 中任一元素 h_ip_j 的逆元是 $(p_j^{-1}h_i^{-1}p_j)p_j^{-1}$．这可证明如下：

$$(h_ip_j)[(p_j^{-1}h_i^{-1}p_j)p_j^{-1}] = h_i[p_j(p_j^{-1}h_i^{-1}p_j)p_j^{-1}]$$

$$(p_jp_j^{-1}) = (h_ih_i^{-1})(p_jp_j^{-1}) = 1$$

显然这逆元在集合 $\boldsymbol{G}$ 内．因此，集合 $\boldsymbol{G}$ 构成一个群．

本节定理的第 (2) 与第 (3) 两部分读者可自行证明．

现在举一个半直积的例子，在平面点群中，围绕一支 3 次轴的三个对称操作 1，3^+ 与 3^- 的集合构成一个群，记为 $\{3\}$；围绕通过这支 3 次轴的一张镜面 m_1 的两个对称操作 1 与 m_1 的集合则构成群 $\{m_1\}$，群 $\{3\}$ 与群 $\{m_1\}$ 除单位元 1 之外再没有公共元，而且群 $\{m_1\}$ 的任一元都把群 $\{3\}$ 变换成群 $\{3\}$ 自己：

$$m_13^+m_1 = 3^-, \quad m_13^-m_1 = 3^+, \quad m_11m_1 = 1, \quad \text{即} \quad m_1\{3\}m_1 = \{3\}$$

因此，群 $\{3\}$ 中的元与群 $\{m_1\}$ 中的元的乘积的集合，即下列六个对称操作的集合：$1, 3^+$，3^-，m_1，$3^+m_1 = m_3$，$3^-m_1 = m_2$，构成一个群，这就是平面点群 $3m$，见表 2-12，图 2-? 与乘法表 (3-5)．注意，群 $\{3\}$ 中的元与群 $\{m_1\}$ 中的元的乘积不遵从交换律，如 $3^+m_1 = m_3$，但 $m_13^+ = m_2$．因此点群 $3m$ 是点群 $\{3\}$ 与点群 $\{m_1\}$ 的半直积．显然，半直积群 $3m$ 的阶是群 $\{3\}$ 的阶 $(=3)$ 与群 $\{m_1\}$ 的阶 $(=2)$ 之积 $3 \times 2 = 6$，且群 $\{3\}$ 是群 $3m$ 的不变子群．注意，群 $\{m_1\}$ 不是群 $3m$ 的不变子群．

在直积群 $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \otimes \boldsymbol{P}$ 中，群 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 都是群 $\boldsymbol{G}$ 的不变子群；在半直积群 $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{P}$ 中，群 $\boldsymbol{H}$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的不变子群．这种由不变子群 $\boldsymbol{H}$ 引伸出较大的群 $\boldsymbol{G}$ 的方法被称为不变引伸．

必须指出，除了群 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的子群外，群 $\boldsymbol{G}$ 中还可能含有其它子群．例如 $\{3m\} = \{3\} \wedge \{m_1\}$ 就还有由对称操作 1 与 m_2 构成的子群 $\{m_2\}$ 和由 1 与 m_3 构成的子群 $\{m_3\}$．

3-4-3 弱直积[8]

如果群 $\boldsymbol{G}$ 的阶 q 是其子群

$$\boldsymbol{H} = \{1, h_2, h_3, \cdots, h_r\}$$

的阶 r 与子群

$$\boldsymbol{P} = \{1, p_2, p_3, \cdots, p_s\}$$

的阶 s 的乘积，即

$$q = rs \tag{3-49}$$

且子群 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 除单位元 1 外再没有公共元，则群 $\boldsymbol{G}$ 可写成其子群 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 的乘积的形式：

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{H} = \boldsymbol{H} + p_2\boldsymbol{H} + p_3\boldsymbol{H} + \cdots + p_s\boldsymbol{H} \tag{3-50a}$$

或

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{P} = \boldsymbol{P} + h_2\boldsymbol{P} + h_3\boldsymbol{P} + \cdots + h_r\boldsymbol{P} \tag{3-50b}$$

注意，式(3-50)表示形如 $p_ih_l\,(i = 1, 2, \cdots, s;\ l = 1, 2, \cdots, r)$ 的 $q = rs$ 个互不相同的元的集合构成群 $\boldsymbol{G}$，同时形如 $h_lp_i\,(l = 1, 2, \cdots, r;\ i = 1, 2, \cdots, s)$ 的 $q = rs$ 个互不相同的元的集合也构成群 $\boldsymbol{G}$。但这并不意味着 $p_ih_l = h_lp_i$，而是说两种乘积 $\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{P}$ 导致同一个集合，但集合中群元的顺序可能不同。

乘积 $\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{H}$ 或 $\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{P}$ 称为群 $\boldsymbol{P}$ 与群 $\boldsymbol{H}$ 的弱直积，以区别于 3-4-1 和 3-4-2 节中讨论的外直积和半直积。

为此先证明一个定理：如果群 $\boldsymbol{G}$ 有两个子群 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{P}$，它们的公共元仅仅是单位元 1，则 $\boldsymbol{H}$ 在 $\boldsymbol{G}$ 中的每个陪集最多只含群 $\boldsymbol{P}$ 的一个元。

用反证法：设陪集 $g\boldsymbol{H}$ 中有两个元 gh_j 与 $gh_l\,(h_j \neq h_l)$ 属于群 $\boldsymbol{P}$，则由群 $\boldsymbol{P}$ 中逆元的存在性和封闭性知道，$(gh_j)^{-1}(gh_l) = h_j^{-1}h_l$ 也属于群 $\boldsymbol{P}$，但 $h_j^{-1}h_l$ 属于群 $\boldsymbol{H}$，且不是单位元，这与前提矛盾。

由上述定理可以推论：如果子群 $\boldsymbol{H}$ 的阶 r 与子群 $\boldsymbol{P}$ 的阶 s 之积恰为母群 $\boldsymbol{G}$ 的阶 q：$q = rs$，则群 $\boldsymbol{G}$ 按其子群 $\boldsymbol{H}$ 展开所得每一个陪集中含有且仅仅含有群 $\boldsymbol{P}$ 的一个元。这是显然的，因为在这种条件下刚好有 s 个陪集，子群 $\boldsymbol{P}$ 的 s 个元必须分布在这 s 个陪集中，但每个陪集中含有群 $\boldsymbol{P}$ 的元的个数又不能超过 1，就必须每个陪集内恰好含有群 $\boldsymbol{P}$ 中的一个元。因此有式（3-50a），同理可得式（3-50b）。

群 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 构成外直积、半直积或弱直积，有一个条件是共同的，即群 $\boldsymbol{P}$ 与群 $\boldsymbol{H}$ 除单位元 1 外再没有公共元。它们的区别在于：当群 $\boldsymbol{P}$ 的元 p_i 与群 $\boldsymbol{H}$ 的元 h_l 的乘积遵从交换律（$p_ih_l = h_lp_i$）时，群 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{H}$ 的乘积构成外直积（$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{P} \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{H} \times \boldsymbol{P}$）；当在群 $\boldsymbol{P}$ 中任一元 p_i 的变换之下群 $\boldsymbol{H}$ 不变（$p_i\boldsymbol{H}p_i^{-1} = \boldsymbol{H}$）时，群 $\boldsymbol{H}$ 与群 $\boldsymbol{P}$ 的乘积构成半直积（$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{P}$）；当上述条件都不满足，仅仅群 $\boldsymbol{G}$ 的阶 q 是其子群 $\boldsymbol{H}$ 的阶 r 与子群 $\boldsymbol{P}$ 的阶 s 的乘积（$q = rs$）时，群 $\boldsymbol{H}$ 与群 $\boldsymbol{P}$ 的乘积就构成弱直积（$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{P} = \boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{H}$）。

弱直积的概念在陪集展开和在研究相变中的群-子群关系中的应用详见 § 10-3 和 § 10-4。

学习了 32 个晶体学点群之后就可以多举出一些外直积、半直积和弱直积的例子，详见 § 4-7。

习　　题

1. 试验证点群 $3m$ 的乘法表 3-5：

（1）用附录 1 所载对称操作的矩阵表示；

（2）用图示法。

2. 作出点群 $4mm$ 的乘法表。

3.（1）证明点阵平移[式（3-11）]的集合构成群且为交换群；

（2）指出这种平移群的结合规则，单位元和逆元.

4.（1）找出点群 $4mm$ 的一组生成元和基本关系式；

（2）由这一组生成元求出群 $4mm$ 的全部群元；

（3）由这一组基本关系式推导出群 $4mm$ 的乘法表.

5.证明任何 3 阶群必为循环群。能否有两种不同构的 3 阶群存在？

6.利用式（3-15）和附表 1(a) 求出立方晶系中绕 [0 1 2] 方向逆时针旋转 90° 这一操作的坐标变换矩阵.

7.试证明万花筒原理：两个交角为 $\frac{1}{2}\cdot\frac{2\pi}{n}$ 的镜面的交线上一定存在着一支 n 次旋转轴．用：

（1）图示法；

（2）3-2-1 节中的操作变换定理 $\left(\text{提示：}\ m_2 = A_\alpha m_1 A_\alpha^{-1},\ \text{这里}\ \alpha = \frac{2\pi}{2n}\right)$.

8.试依次将表 2-1 所列十个平面点群中的对称操作划分成共轭类.

9.（1）按图 3-2 的方式绘出点群 $4mm$ 的子群网．其中哪些是互相共轭的子群？哪些是不变子群？

（2）把点群 $4mm$ 依次展开成其真子群的左陪集与右陪集．什么条件下左陪集与右陪集相同？

（3）点群 $4mm$ 按其子群展开成陪集，哪些陪集的集合构成商群？哪些不构成群？为什么？

（4）对点群 $3m$ 重复上述作业.

10.证明：阶为素数的群必为循环群.

11.设群 G 的阶为 q，证明：

（1）若 q 为素数，则 G 必无真子群；

（2）若 q 有因子 r，且 $1<r<q$，则群 G 必有真子群.

12.证明只有两种 4 阶群，其中一个为循环群．给出这两种 4 阶群的乘法表.

13.是否群 G 内的不同子群没有公共元？为什么？是否群 G 的不同共轭类没有公共元？为什么？

14.两个子群的元的集合是否必为一子群？为什么？试举例说明.

15.十个二维点群中哪些阶数相同？哪些互相同构？

16.是否群 G 的两个子群的元素的乘积之集合一定构成群 G 的一个子群？若是，请证明；若不是，请先举例，再指出满足什么条件的两个子群之乘积构成群.

17.点群 4，6，$2mm$，$3m$，$4mm$ 和 $6mm$ 中哪些可表示成其子群的外直积？哪些可表示为其两个子群的半直积？哪些可表示为其两个子群的弱直积？为什么？请具体写出，并请对每一点群写出尽可能多的各种直积表达式.

18.设 H 是群 G 与 G_1 的公共元构成的集合，即 $H = G\cap G_1$，试证明 H 是群（称为 G 与 G_1 的相交群）.

参 考 文 献

[1] M. J. Buerger, Elementary Crystallogrphy: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals, Revised Ed., The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, and London, England, 1978.

[2] 唐有祺，对称性原理(一)，对称图象的群论原理，科学出版社，1977 年.

[3] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Clarendon Press. Oxford, 1972.

[4] H. F. Franzen, Second-Order Phase Transitions and the Irreducible Representation of Space Groups, Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[5] S. L. Altmann, *Rev. Mod. Phys.*, 35(1963), 641.

[6] S. L. Altmann, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, A255(1963), 216.

[7] B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.

[8] G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, *Acta Cryst.*, A30(1974), 431.

第四章 晶体学点群

§4-1 引 言

在§1-1中已介绍过，围绕空间中一点进行的对称操作，即在操作过程中至少有一个点不移动的对称操作，我们称之为点对称操作.对称操作据以进行的几何元素，如旋转轴、镜面或倒反中心等，为对称元素. 在§1-2中我们指出了点对称操作可以分成两大类：纯旋转 n 和非纯旋转 $\bar{n}$ 或 $\tilde{n}$. 后者是旋转与倒反组成的复合操作（旋转倒反）$\bar{n}$，在 Schoenflies 方法中它也可表示为旋转与镜面反映组成的复合操作（旋转反映）$\tilde{n}(S_n)$. 在§1-4中我们证明了晶体中只可能存在 $n=1, 2, 3, 4$ 和 6 的旋转轴和倒反轴，这样，晶体中点对称操作的种类就是有限的了.

若干个点对称操作的集合，如果满足§3-1所述群的四个基本性质，就叫做点群. 晶体中的点对称操作的集合如果满足群的四个基本性质，就叫做晶体学点群.

在§2-1介绍了十个平面晶体学点群，见表2-1和图2-2. 平面晶体学点群描述的是二维晶体（它可以是表面结构，可以是三维晶体在平面上的投影，也可以是其它的平面周期图案）的点对称性，它由下列点对称操作组成：(i) 绕垂直于平面晶体的1, 2, 3, 4或6次轴的旋转；(ii) 对垂直于平面晶体的镜面的反映. 在第三章中我们已经按群的四个基本性质检验了平面点群 $3m$，证实它的确是数学意义上的群，阶为6. 每个平面点群由哪些对称操作组成，也已列入表2-1，又见附录2，读者可据此验证它们的确是数学意义上的群.表2-1和附录2在列举每个平面点群的对称操作时，已将这些对称操作按共轭类划分了.例如，点群 $6mm$ 的对称操作在表2-1中表示为"1, 2个6, 2个3, 2, 3个 m_v, 3个 m_d". 其含意是：点群 $6mm$ 的对称操作分成6个共轭类，第一个共轭类即全同操作1，第二个共轭类由操作 6^+ 与 $6^-=6^5$ 组成，第三个共轭类由操作 3^+ 与 $3^-=3^2$ 组成，第四个共轭类即操作 $6^3=2$，第五个共轭类由三个对互成 $120°$ 的铅垂镜面的反映（即 $m[210]$, $m[120]$, $m[1\bar{1}0]$）组成，第六个共轭类则由对另外三张互成 $120°$ 的对角镜面的反映（即 $m[100]$, $m[110]$, $m[010]$）组成，这三张镜面平分前三张镜面之间的夹角. 读者试按照3-2-3节所学知识验证表2-1所列十个平面点群的对称操作按共轭类的划分.

这十个平面点群中某些较高阶的群可以表示成两个较低阶的群的乘积（外直积，记为 $\otimes$ 或 $\times$，或半直积，记为 Ⓢ 或 $\wedge$）. 例如，点群 $2mm=\{2\}\otimes\{m\}$, $3m=\{3\}$Ⓢ$\{m\}$, $4mm=\{4\}$Ⓢ$\{m\}$, $6mm=\{6\}$Ⓢ$\{m\}$. 以上表示式等号右边的 $\{2\}$, $\{3\}$, $\{4\}$, $\{6\}$ 分别表示围绕2, 3, 4, 6次转轴的旋转操作组成的点群，等号右边的 $\{m\}$ 都表示由1与 m 两个对称操作组成的点群. 这里的反映操作 m 据以进行的镜面都平行于相应的2, 3, 4或6次旋转轴，或者说镜面的法线方向（即倒反轴 $\bar{2}$ 的方向）垂直于相应的2, 3, 4或6次旋转轴. 这就是说，点群既可以是围绕一个对称元素的对称操作的集合，例如平面点群1, 2, 3, 4, 6和 m；也可以是围绕若干个交于一点的对称元素的对称操作的集合，例如平面点群 $2mm$, $3m$, $4mm$ 和 $6mm$.

这样，我们可以很容易地想象，晶体学点群绝不只十个平面点群．因为，比如说，6 次轴可与 6 支与之垂直的 2 次轴组合，围绕这些交于一点的若干支轴的对称操作的集合就又是一个晶体学点群．2，3，4 次轴也分别可以与若干支垂直于它们的 2 次轴组合；另一方面，我们还可以把其中一些轴换成倒反轴，或向组合在一起的若干支轴的交点加上对称中心，这样都可以得到新的晶体学点群．当然，轴与轴也不能任意组合．在 § 4-2 我们首先研究旋转轴组合应遵从的规律，并进而推导出所有可能的组合，这样就得出了 11 个纯旋转晶体学点群．以此为基础在 § 4-3 我们再用群论推导出可能的 21 个非纯旋转点群．最后再深入讨论 Laue 类、晶体学点群的乘法表、晶体学点群的母子群关系，并介绍国际晶体学表 A 卷所载晶体学点群图表．

研究点群的重要意义如下．首先，晶体可按点群分类．在历史上对晶体的研究开始于研究其外形．按天然晶体的外表面的法线方向，可将所有的晶体分成 32 个晶类．这一结论大约于 1830 年即已确立．后来知道，每一个晶类恰对应于 32 个点群之一．第二，晶体中不但具有点对称操作，还具有平移对称操作以及这两种操作组成的复合对称操作，如螺旋旋转和滑移反映．晶体的所有这些空间对称操作的集合也构成群，称为空间群．在第七章我们将要证明，每一个空间群总要与 32 个点群之一同态，而与一个点群同态的空间群往往不止一个．我们可在点群的基础上，按群论揭示的规律，适当地往点群的对称操作添加平移分量，并适当地添加一些平移对称操作，从而推导出 230 种空间群．也就是说，点群是研究空间群的基础．最后，在固体科学的许多领域里，只需要知道空间群的点群就够了．除上述晶体的天然外形之外，还有晶体的绝大多数物理性能的对称性，仅决定于点群，详见第六章．

§ 4-2 纯旋转点群[1,2]

对称操作可以分成两类．第一类操作不包含倒反或反映，不改变图象的左右手向指关系；第二类则相反．只包含第一类点对称操作(即纯旋转操作)的点群叫第一类点群(或纯旋转点群)；除第一类点对称操作外，还含有第二类点对称操作（即非纯旋转操作）的点群称为第二类点群（或非纯旋转点群）．§ 2-1 所述 1，2，3，4 和 6 等五个围绕纯旋转轴的点对称操作构成的群就是最简单的第一类点群，而 m，$2mm$，$3m$，$4mm$ 和 $6mm$ 则是第二类点群．它们都是平面点群．在这一节我们则讨论三维的纯旋转点群．

4-2-1 Euler 作图法

设有两个交于 O 点的旋转轴 OA 与 OB，相应的旋转操作分别是 A_α（绕 OA 轴转 α 角）与 B_β（绕 OB 轴转 β 角)．这一节里我们用 Euler 作图法研究，这两种操作的组合把以 O 点为球心的球面上的一点移至何处．

为研究这一移动的 Euler 作图法示于图 4-1．图中每一点都是球面上的点，代表一个方向；图中的线 AM、AM' 等等都是过球心的平面与球面的交线．线 AB 代表转轴 OA 与 OB 构成的平面，线 AM 与 AM' 对称配置在 AB 的两侧，BN 与 BN' 也是对称地配置在 AB 的两侧．因此，操作 A_α 把 C 移至 C'，而操作 B_β 则把 C' 还原至 C．故复合操作 $B_\beta A_\alpha$ 的结果恰是绕 C 轴的某一旋转．

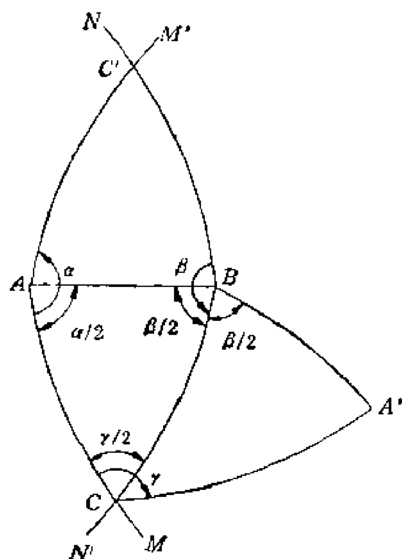


图 4-1 Euler 作图法

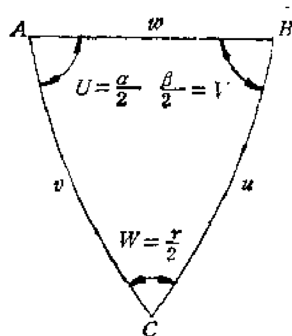


图 4-2 互相组合的三个转轴 A、B 与 C 构成的球面三角形

为求得绕 C 轴的旋转角，我们考虑复合操作 $B_\beta A_\alpha$ 把 A 点移至何处. 首先，在 A_α 操作的作用下 A 点不变；然后，B_β 操作把 A 点移至 A' 点. 现在考虑球面三角形 ABC 与 $A'BC$. 由于 $\angle ABC$ 等于 $\beta/2$，就有 $\angle A'BC = \beta/2$. 又 $AB = A'B$. 所以 $\triangle ABC = \triangle A'BC$，因而 $\angle ACB = \angle A'CB$，记为 $\gamma/2$. 因绕 C 轴的操作把 A 移至 A'，故绕 C 轴的旋转角为 $\gamma = 2\angle ACB$. 因此我们有

$$B_\beta \cdot A_\alpha = C_\gamma \tag{4-1a}$$

旋转操作 A_α，B_β 和 C_γ 的旋转方向在图 4-1 中分别用标以 α，β 和 γ 的箭头表示.

在式 (4-1a) 等号两边右乘以 $A_{-\alpha}$ 得

$$C_\gamma \cdot A_{-\alpha} = B_\beta \tag{4-1b}$$

左乘以 $B_{-\beta}$ 则得

$$B_{-\beta} \cdot C_\gamma = A_\alpha \tag{4-1c}$$

式 (4-1a) 至 (4-1c) 说明，A_α、B_β 和 C_γ 中任意两种旋转操作组合即得到第三种旋转操作，组合时当然应该注意旋转的方向.

利用球面三角公式，可以找出 A，B，C 三旋转轴之间的夹角 u，v，w 以及绕此三轴的旋转角 $\alpha = 2U$，$\beta = 2V$，$\gamma = 2W$ 之间的关系，见图 4-2. 球面三角形的角的余弦公式是：任一角的余弦等于其余两角余弦乘积的负值加上此两角的正弦及其夹边的余弦的连乘积. 例如对图 4-2 中的球面三角形 ABC 我们有

$$\cos W = -\cos U \cos V + \sin U \sin V \cos w$$

由此可得

$$\cos w = \frac{\cos W + \cos U \cos V}{\sin U \sin V} \tag{4-2}$$

类似地有

$$\cos u = \frac{\cos U + \cos V \cos W}{\sin V \sin W} \tag{4-3}$$

$$\cos v = \frac{\cos V + \cos W \cos U}{\sin W \sin U} \tag{4-4}$$

4-2-2 晶体中旋转轴的可能组合

晶体中只有 1，2，3，4，6 次旋转轴，相应的旋转角之半，即 U，V，W 的值则为 180°，90°，60°，45°，30°。我们让 A 轴依次为 2，3，4，6 次轴，在 A 轴的每一种选择之下，再让 B 轴依次为 2，3，4，6 次轴中不低于 A 轴的轴，再让 C 轴为 2，3，4，6 次轴中不低于 B 轴的轴。这样总共有 A，B，C 三轴的 20 种可能的组合（参看表 4-1）：222，223，224，226，233，234，236，244，246，266；333，334，336，344，346，366；444，446，466；666（三个数字依次表示 A，B，C 三个轴的轴次）。每种组合下的 U，V，W 值是已知的，故可计算出式(4-2)至(4-4)等号右边的值。在大多数情况下，其绝对值皆大于 1，即为余弦函数不可能取的值。这说明这些组合是不可能的。有三种组合是平庸的，即 236，244 与 333，此时 $w = 0°$。例如组合 244 意味着：绕某 2 次轴转 180°，再绕同一轴(与此 2 次轴交角

表 4-1　旋转轴组合的探讨(参看图 4-1 与图 4-2)

旋转轴的轴次			按式(4-2)计算的 $\cos w$ 值	说　明
A	B	C		
2	2	2	0	可　能
		3	1/2	可　能
		4	$1/\sqrt{2}$	可　能
		6	$\sqrt{3}/2$	可　能
	3	3	$1/\sqrt{3}$	可　能
		4	$2/\sqrt{6}$	可　能
		6	1	可能但平庸
	4	4	1	可能但平庸
		6	$\sqrt{6}/2 > 1$	不 可 能
	6	6	$\sqrt{3} > 1$	不 可 能
3	3	3	1	可能但平庸
		4	$(2\sqrt{2}+1)/3 > 1$	不 可 能
		6	$(2\sqrt{3}+1)/3 > 1$	不 可 能
	4	4	$\sqrt{3} > 1$	不 可 能
		6	$(\sqrt{6}+1)/\sqrt{3} > 1$	不 可 能
	6	6	3	不 可 能
4	4	4	$\sqrt{2}+1 > 1$	不 可 能
		6	$\sqrt{3}+1 > 1$	不 可 能
	6	6	$\sqrt{3}(\sqrt{2}+1) > 1$	不 可 能
6	6	6	$2\sqrt{3}+3 > 1$	不 可 能

$w=0°$ 的 4 次轴）转 90°，等于绕同一 4 次轴的某操作（−90°）. 剩下的可能的组合列于表 4-2. 表中还列出了按式（4-2）至（4-4）计算的轴间夹角 w，u 与 v.

表 4-2　旋转轴的可能组合

点群的 HM (Schoenflies) 符号	三个轴的轴次	轴间夹角		
		w	u	v
222 (D_2)	222	90°	90°	90°
32(D_3)	223	60°	90°	90°
422 (D_4)	224	45°	90°	90°
622 (D_6)	226	30°	90°	90°
23 (T)	233	54°44′	70°32′	54°44′
432 (O)	234	35°16′	54°44′	45°

可以证明，包含有旋转倒反轴的若干轴之间的组合也遵从上述同一规则.

4-2-3　双面点群

表 4-2 中包含有一支 n 次旋转轴和一支与它垂直的 2 次轴的点群叫双面点群. 由于与 2 次轴相联系的点群 {2} = {1, 2} 总是把点群 {n} 变换成 {n} 自己，故此二群之半直积构成一个阶数为 $2n$ 的双面群 $D_n=\{n\}Ⓢ\{2\}$. 例如，图 4-3 所示双面群 $422(D_4)=\{4\}Ⓢ\{2\}=\{1, 4^+[001], 2[001], 4^-[001]\}Ⓢ\{1, 2[100]\}$ 含有下列对称操作：

$$\begin{array}{l}1,\ 4^+[001],\ 2[001],\ 4^-[001],\\ 2[100],\ 2[110],\ 2[010],\ 2[\bar{1}10]\end{array} \tag{4-5}$$

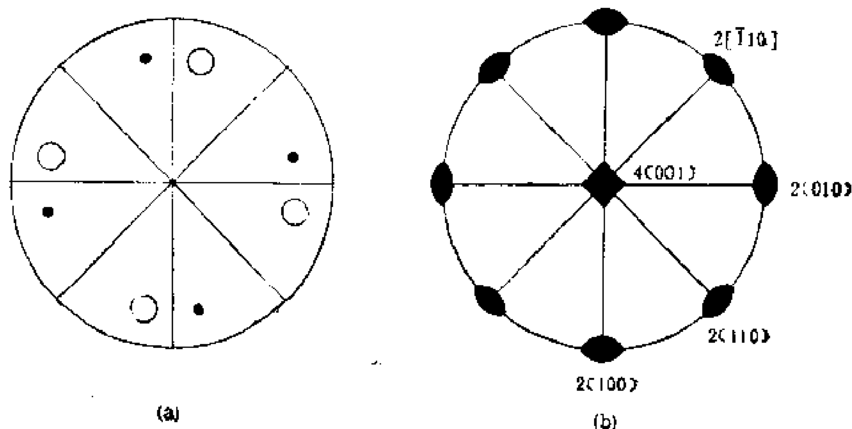


图 4-3　双面群 422 (D_4) 的极赤投影
(a) 等效点系；　(b) 对称元素

式（4-5）中第一排即点群 {4} 中各对称操作，第二排中 4 个操作依次为点群 {4} 中的操作与 2[100] 的乘积：(1) (2[100]) = 2[100], $(4^+[001])(2[100])=2[110]$, $(2[001])\cdot(2[100])=2[010]$, $(4^-[001])(2[100])=2[\bar{1}10]$. 读者可用图 4-3a 的等效点对此进行验证，也可用附录 1 所载各对称操作的变换矩阵对此进行证明，还可用 3-2-1 节的操作变换定理证明.

式（4-5）意味着，一支 4 次轴 4[001] 和一支与它垂直的 2 次轴 2[100] 组合的结果，

产生了另外三支与 4 次轴垂直的 2 次轴 2[110]，2[010] 和 2[$\bar{1}$10]，这些 2 次轴中相邻者之夹角为 $\frac{1}{2}\cdot\frac{2\pi}{4}$. 一般的，我们有双面群定理：如果一个点群中有一支 2 次旋转轴 2[100] 与一支 n 次旋转轴 n[001] 垂直，那末总共将有 n 支 2 次旋转轴与 n[001] 垂直，而相邻两支 2 次轴的交角为$\frac{1}{2}\cdot\frac{2\pi}{n}$.

这定理可用象图 4-3 那样的极赤投影图证明，也可用 3-2-1 节的操作变换定理证明如下：

两个对称操作 n[001] 与 2[100] 的乘积

$$
\begin{aligned}
&(n[001])(2[100])\\
&=(2n[001])(2n[001])(2[100])\\
&=(2n[001])(2[100])\{(2[100])(2n[001])(2[100])\}\\
&=(2n[001])(2[100])(2n[001])^{-1}
\end{aligned}
\qquad (4\text{-}6)
$$

恰是绕另一支 2 次轴的操作，这轴是操作 2[100] 据以进行的 2 次轴绕 n 次轴旋转 $\frac{2\pi}{2n}$ 角而得. 在式 (4-6) 中 (2n[001]) 表示绕 [001] 轴旋转 $\frac{2\pi}{2n}$ 角的操作.

从操作 2[100] 出发，相继用 n[001] 对之进行变换：(n[001])(2[100])(n·[001])$^{-1}$, · · ·，总共可得 n 个与 2[100] 共轭的 2 次旋转操作，它们据以进行的 2 次轴由 n 次旋转轴联系着，互成 $\frac{2\pi}{n}$ 角. 从式(4-6)所示操作 (2n[001])(2[100])(2n[001])$^{-1}$ 出发，可得另外 n 个互相共轭的 2 次旋转操作，它们据以进行的 2 次轴位于上述 2 次轴之间. 当 n 为奇数时，这两套 2 次轴互相重合. 当 n 为偶数时，上述两组 n 支 2 次轴内各有一半是另一半的负方向，独立的 2 次轴的数目各为 $n/2$. 图 4-3 示 $n=4$ 的情形，一组互成 $\frac{2\pi}{4}$ 角的 2 次轴是 2[100] 与 2[010]，另一组 2 次轴在它们之间，是 2[110] 与 2[$\bar{1}$10]. 其它双面群 222，32 和 622 中垂直于主轴的 n 支 2 次轴的分布见附录 3.

4-2-4 对称客体的对称元素系

在 3-1-1 节中已经指出，一个对称客体的全部对称操作构成一个群. 这里讲讲一个对称客体的全部对称元素具有什么特性. 既然每一对称操作都使该客体复原，则必然使该客体的每一对称元素都分别变换成与之同种类的对称元素. 例如双面群 D_n 中，从一支 n 次轴和一支与它垂直的 2 次轴出发，我们可以肯定，必然还存在着一些 2 次轴，它们相对于 n 次轴对称地配置着，当我们绕 n 次轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 角的整数倍时，这一组 2 次轴的集合不变. 这样一些通过对称操作可以互相重合的同种类的对称元素称为共轭对称元素. 它们合在一起称为共轭对称元素组. 在 §4-1 中已指出，围绕某一对称元素的对称操作构成一个群，是该客体的对称群中的一个子群. 显然，与各共轭元素相联系的子群是相互共轭的子群. 属于同一共轭类的对称操作，总是从这些共轭子群中抽出来的. 例如，上述 422(D_4) 双面群中的两支 2 次轴 2[100] 与 2[010]是共轭对称元素，与它们相联系的子群 {1, 2[100]} 和 {1,2[010]} 是互相共轭的子群，从它们中抽出来的两个对称操作 2[100]

与 2[010] 构成一个共轭类. 上述结论对另外两支 2 次轴 2[110] 和 [110] 也成立. 但 2[100] 与 2[110] 不是互相共轭的 2 次轴，因为点群 422(D_4) 中没有任何对称操作能使它们互相重合.

一个对称客体中的全部对称元素一定构成一个完整的对称元素系，这对称元素系本身也是一个结构完整的体系. 若群 **G** 是其子群 **H** 与 **P** 的乘积群，而 **H** 与 **P** 分别是对称元素 ε_H 与 ε_P 的对称群，则群 **G** 中的全部对称元素都可以由 ε_H 与 ε_P 组合而得，我们称 ε_H 与 ε_P 为群 **G** 中的两个生成对称元素. 例如双面群 D_n 中的 n 次轴及任何一支与它垂直的 2 次轴就是 D_n 的两生成对称元素.

围绕生成对称元素的基本操作，例如围绕上述 n 次轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 角的操作，称之为生成对称操作，作生成对称操作的乘幂的乘积就可得到该对称群的全部对称操作. 可见生成对称操作就是对称群的生成元 (3-1-3 节).

总之，对称元素系决不是对称元素的任意的组合，而是一个受群论的规律制约的完整体系.

4-2-5 立方点群

表 4-2 中 A, B, C 三轴的 233 组合示如图 4-4(b). 由于 A 与 B 轴的夹角 $w=54°44$, B 与 C 轴的夹角 $u=70°32'$, A 与 C 轴的夹角 $v=54°44$, 使得 A, B, C 三轴恰分别平行于立方体的侧边和两体对角线. 与 A 轴相联系的 2 阶点群 $\{A\}=\{1, A_\pi\}$ 和与 B 轴相联系的 3 阶点群 $\{B\}=\{1, B_{2\pi/3}, B_{-2\pi/3}\}$ 不满足组成乘积群所要求的条件，

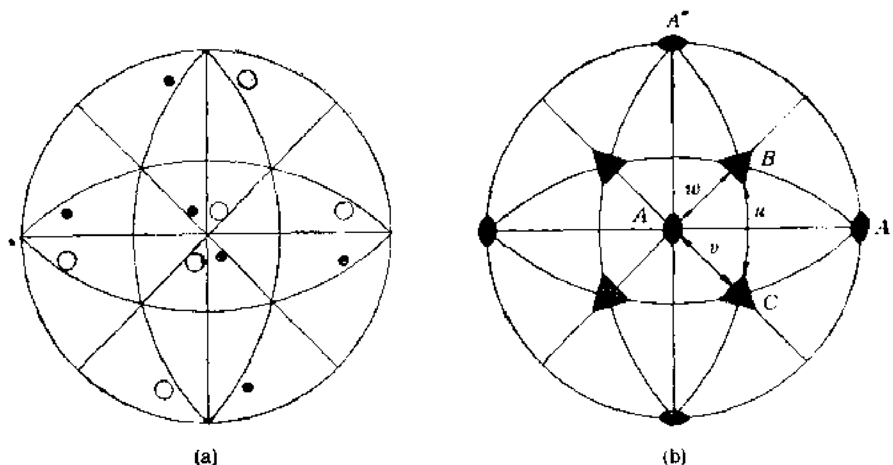


图 4-4 四面体群 23(T) 的极赤投影
(a) 等效点系；(b) 对称元素

比如说，操作 A_π 不能使群 $\{B\}$ 变换成 $\{B\}$ 自己；操作 $B_{2\pi/3}$ 和 $B_{-2\pi/3}$ 也不能使群 $\{A\}$ 变换成 $\{A\}$ 自己，而把 $\{A\}$ 分别变换成了群 $\{A'\}=\{1, A'_\pi\}$ 和 $\{A''\}=\{1, A''_\pi\}$. 因此，群 $\{A\}$ 与群 $\{B\}$ 的乘积并不构成一个群，倒是群 $\{222\}=\{1, A_\pi, A'_\pi, A''_\pi\}$ 与群 $\{B\}=\{1, B_{2\pi/3}, B_{-2\pi/3}\}$ 的乘积构成一个群，因为 $\{B\}$ 中任一操作都把群 $\{222\}$ 变换成它自己. 这样组成的群叫四面体群，记为 23(T)，阶数为 12，其全部对称元素示于图 4-4(b).

表 4-2 中另一种三轴组合(234)构成八面体群 432(*O*)，阶数为 24．其对称元素系和等效点系皆载于附录 3．

作为本节的一个小结，我们把 11 个第一类(纯旋转)晶体学点群列于表 4-3．表中还列出了它们的全部子群，其中指数为 2 的子群特别用方框框着，这对于推演第二类点群很重要．

表 4-3 中某第一类晶体学点群 $\boldsymbol{G}$ 的子群的寻找方法如下：找出阶数是 $\boldsymbol{G}$ 的阶数的因子的所有第一类晶体学点群 $\boldsymbol{H}$，若 $\boldsymbol{H}$ 中的对称操作全部在群 $\boldsymbol{G}$ 内，则 $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的一个子群．例如要找点群 622 的子群，其阶为 12，除显然子群外，还有点群 2，3，4，6，222 和 32 的阶数是 12 的因子．但其中点群 4 内的操作 4^+ 与 4^- 不在点群 622 内，故点群 4 不是点群 622 的子群．点群 2，3，6，222 和 32 都是点群 622 的子群，其中点群 6 和 32 的阶都是 6，故它们是点群 622 的指数为 2 的子群，在表 4-3 中用方框框着．

表 4-3　11 个纯旋转晶体学点群及其子群

点群	阶	子					群					
1	1	1										
2	2	$\boxed{1}$	2									
3	3	1		3								
4	4	1	$\boxed{2}$		4							
6	6	1	2	$\boxed{3}$		6						
222	4	1	$\boxed{2}$				222					
32	6	1	2	$\boxed{3}$				32				
422	8	1	2		$\boxed{4}$		$\boxed{222}$		422			
622	12	1	2	3		$\boxed{6}$	222	$\boxed{32}$		622		
23	12	1	2	3			222				23	
432	24	1	2	3	4		222	32	422		$\boxed{23}$	432
		1	2	3	4	6	222	32	422	622	23	432
		注：指数为 2 的子群用方框框着										

§4-3　非纯旋转点群[1,3]

4-3-1　第二类对称群的对开定理

首先我们证明：两个第二类操作的乘积是个第一类操作．如 §4-2 开始部分所述，第二类操作的点操作部分含有倒反或反映，改变了客体的向指，但平移不会改变客体的向指．因此，任意第 i 个第二类操作可表示为 $(\boldsymbol{W}_i^{\mathrm{II}}, \boldsymbol{w}_i) = (\boldsymbol{W}_i^{\mathrm{I}} \cdot \bar{1}, \boldsymbol{w}_i)$，这里 $\boldsymbol{W}_i^{\mathrm{I}}$ 和 $\boldsymbol{W}_i^{\mathrm{II}}$ 分别表示第一类点操作(纯旋转)和第二类点操作(非纯旋转)．由式(1-8)可得

$$(\boldsymbol{W}_2^{\mathrm{I}} \cdot \bar{1}, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1^{\mathrm{I}} \cdot \bar{1}, \boldsymbol{w}_1) = (\boldsymbol{W}_2^{\mathrm{I}}\boldsymbol{W}_1^{\mathrm{I}}, -(\boldsymbol{W}_2^{\mathrm{I}}\boldsymbol{w}_1) + \boldsymbol{w}_2)$$

这里 $\boldsymbol{W}_2^{\mathrm{I}}\boldsymbol{W}_1^{\mathrm{I}}$ 为第一类点操作，$-(\boldsymbol{W}_2^{\mathrm{I}}\boldsymbol{w}_1)$ 为平移．可见两个第二类操作的乘积是第一类操作．因此，任一个包含有第二类操作的群(即第二类对称群)也包含有第一类操作．

第二类操作群中的全部第一类操作构成一个群．因为，任意两个第一类操作的乘积仍为第一类操作(封闭性)，第一类操作的逆操作仍为第一类操作(逆元)．

在此基础上就可以证明第二类对称群的对开定理，即第二类对称群中的第一类操作子群的指数为 2． 换句话说，任何第二类对称群中第一类操作的数目与第二类操作的数目相等．

设某第二类对称群 $\boldsymbol{G}$ 中的第一类操作子群 $\boldsymbol{H}$ 包含下列操作：

$$\boldsymbol{H}=\{1, h_2, h_3, \cdots, h_r\} \tag{4-7}$$

操作 $b\in(\boldsymbol{G}\backslash\boldsymbol{H})$ 为群 $\boldsymbol{G}$ 中任一第二类操作． 这里 $\boldsymbol{G}\backslash\boldsymbol{H}$ 表示群 $\boldsymbol{G}$ 中除子群 $\boldsymbol{H}$ 之外剩下的群元的集合，操作 b 与子群 $\boldsymbol{H}$ 的乘积是

$$b\boldsymbol{H}=\{b, bh_2, bh_3, \cdots, bh_r\} \tag{4-8}$$

陪集 $b\boldsymbol{H}$ 中的全部操作都是第二类操作且互不相同．下面我们证明陪集 $b\boldsymbol{H}$ 内包含着群 $\boldsymbol{G}$ 中的全部第二类操作．设群 $\boldsymbol{G}$ 中有任一第二类操作 c，则它与 b 的乘积是第一类操作，因而在 $\boldsymbol{H}$ 内，即

$$cb=h_p$$

右乘 $h_p^{-1}c^2$ 左乘 c^{-1}，得

$$bh_p^{-1}c^2=c$$

但 h_p^{-1} 与 c^2 都是群 $\boldsymbol{G}$ 内的第一类操作，故 $h_p^{-1}c^2$ 也是群 $\boldsymbol{G}$ 内的某个第一类操作 h_i．所以

$$c=bh_i$$

在陪集 $b\boldsymbol{H}$ 内．至此定理证毕．

第二类对称群的对开定理是一般性的定理．它既适用于点群，也适用于空间群．而且在推导黑白群时(第十一章)，我们还可把第一类与第二类操作的概念推广：第一类操作乘第一类操作得第一类操作，第一类操作乘第二类操作得第二类操作，但第二类操作乘以第二类操作得第一类操作．然后就可用本节将要介绍的由第一类点群推导第二类点群的方法，从普通的群推导出黑白群．进一步推广这概念，还可用来推导多色的彩色群，详见第十一章．

4-3-2 推导非纯旋转点群的原理

把上一节的定理用于晶体学点群可知：任意一个非纯旋转点群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 可按某个指数为 2 的第一类点群子群 $\boldsymbol{H}$ 展开成陪集

$$\bar{\boldsymbol{G}}=\boldsymbol{H}\cup\bar{n}\boldsymbol{H} \tag{4-9}$$

现在分两种情况讨论式(4-9)：

(1) 群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 含有倒反操作 $\bar{1}$．这时可令这倒反操作 $\bar{1}$ 作为式(4-9)中陪集的代表元：

$$\bar{\boldsymbol{G}}=\boldsymbol{H}\cup\bar{1}\boldsymbol{H} \tag{4-10a}$$

式(4-10a)表明，任意一个包含有倒反操作的非纯旋转点群 $\bar{\boldsymbol{G}}$，总可按某个纯旋转点群 $\boldsymbol{H}$ 展开成陪集 $\boldsymbol{H}\cup\bar{1}\boldsymbol{H}$．

反之，由于点群 $\{1, \bar{1}\}$ 是一个 2 阶点群，它与任意纯旋转点群 $\boldsymbol{G}$ 除单位元 1 外再没有公共元，且它的元(即 1 和 $\bar{1}$)与点群 $\boldsymbol{G}$ 中的元的乘积遵从交换律，按 3-4-1 节，点群 $\{1, \bar{1}\}$ 可与任意的纯旋转点群 $\boldsymbol{G}$ 构成外直积群 $\bar{\boldsymbol{G}}$：

$$\bar{\boldsymbol{G}}=\boldsymbol{G}\otimes\{1, \bar{1}\}=\boldsymbol{G}\cup\bar{1}\boldsymbol{G} \tag{4-10b}$$

综上所述，往 11 个纯旋转点群 $\boldsymbol{G}$ 加上对称中心，就得到含有倒反操作的全部非纯旋转点群 $\bar{\boldsymbol{G}}$，其阶数是相应的纯旋转点群阶数的 2 倍，称为中心对称的晶体学点群。

(2) 群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 不含倒反操作 $\bar{1}$. 此时式(4-9)中的陪集 $\bar{n}\boldsymbol{H} = \bar{1}n\boldsymbol{H} = \{\bar{1}n, \bar{1}nh_2, \bar{1}nh_3, \cdots, \bar{1}nh_r\}$ 内的对称操作皆可表为倒反操作 $\bar{1}$ 与 nh_i 的复合操作. 容易证明，nh_i 与第一类点群子群 $\boldsymbol{H} = \{1, h_2, h_3, \cdots, h_r\}$ 内的操作都不相同. 这是因为，如果某 $nh_i = h_j$，则 $(\bar{1}nh_i)(h_j^{-1}) = \bar{1}$，这式子等号左边的操作 $\bar{1}nh_i \in \bar{n}\boldsymbol{H}$，操作 $h_j^{-1} \in \boldsymbol{H}$，它们都是群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 的元，按封闭性，它们的乘积 $\bar{1}$ 也应该是群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 的元，与假设矛盾。因此，集合

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} \cup n\boldsymbol{H} = \{1, h_2, h_3, \cdots, h_r; n, nh_2, nh_3, \cdots, nh_r\} \tag{4-11}$$

是由 $2r$ 个互不相同的元组成的集合. 我们可令式(4-9)所示的群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 与式(4-11)所示集合 $\boldsymbol{G}$ 中的元及其乘积按下列方式一一对应：

群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 中的元	集合 $\boldsymbol{G}$ 中的元
h_i	h_i
$\bar{n}h_i$	nh_i
h_ih_j	h_ih_j
$(h_i)(\bar{n}h_j)$	$(h_i)(nh_j)$
$(\bar{n}h_i)(h_j)$	$(nh_i)(h_j)$
$(\bar{n}h_i)(\bar{n}h_j)$	$(nh_i)(nh_j)$

可见群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 与集合 $\boldsymbol{G}$ 同构，因此集合 $\boldsymbol{G}$ 是一个群，而且显然是纯旋转晶体学点群. 这说明了，任意一个不含倒反操作的非纯旋转点群 $\bar{\boldsymbol{G}}$，总与某个纯旋转点群 $\boldsymbol{G}$ 同构，$\boldsymbol{G}$ 有个指数为 2 的子群 $\boldsymbol{H}$.

反之，设 $\boldsymbol{G}$ 是任意一个纯旋转点群且有个指数为 2 的子群 $\boldsymbol{H}$，则按下列方式作出的集合 $\bar{\boldsymbol{G}}$：

$$\bar{\boldsymbol{G}} = \boldsymbol{H} \cup \bar{1}(\boldsymbol{G} \backslash \boldsymbol{H}) \tag{4-12}$$

必为非纯旋转点群. 这是因为式(4-12)中的集合 $\bar{1}(\boldsymbol{G}\backslash\boldsymbol{H})$ 表示把点群 $\boldsymbol{G}$ 中除指数为 2 的子群 $\boldsymbol{H}$ 之外的对称操作 n 全部换成非纯旋转操作 $\bar{n}$ 所得的操作之集合，故集合(4-12)与群 $\boldsymbol{G}$ 同构，所以 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 是一个群，且为非纯旋转点群.

综上所述，依次找出 11 个纯旋转晶体学点群 $\boldsymbol{G}$ 的指数为 2 的子群 $\boldsymbol{H}$，将 $\boldsymbol{G}$ 中不属于子群 $\boldsymbol{H}$ 的操作 n 换成同一种类的倒反操作 $\bar{n}$，就得到不含倒反操作的全部非纯旋转点群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ [参看式(4-12)]，这样得到的群 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 与群 $\boldsymbol{G}$ 同构，当然也是同阶.

4-3-3 非纯旋转点群的推导

按 4-3-2 节中所述原理由 11 个纯旋转晶体学点群推导非纯旋转点群的步骤与结果列于表 4-4. 表 4-4 第 1 栏和第 2 栏分别列出 11 个纯旋转晶体学点群 $\boldsymbol{G}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 的阶，第 3 栏则按表 4-3 列出 $\boldsymbol{G}$ 的指数为 2 的子群 $\boldsymbol{H}$. 注意点群 422 和 622 各有两个指数为 2 的子群，而点群 1, 3 和 23 则无指数为 2 的子群. 表 4-4 第 4 栏是按式(4-10b)即 $\bar{\boldsymbol{G}} = \boldsymbol{G} \cup \bar{1}\boldsymbol{G}$ 作出的含有对称中心的 11 个非纯旋转晶体学点群的 HM 简略符号和完全符号(完全符号写在括号内)，第 5 栏是 $\bar{\boldsymbol{G}}$ 的阶，它恰是对应的纯旋转点群 $\boldsymbol{G}$ 的阶的 2 倍. 第 6 栏是按式(4-12)，即 $\bar{\boldsymbol{G}} = \boldsymbol{H} \cup \bar{1}(\boldsymbol{G}\backslash\boldsymbol{H})$ 作出的不含对称中心的非纯旋转晶体学点

表 4-4 非纯旋转晶体学点群的推导

11 个纯旋转晶体学点群			21 个非纯旋转晶体学点群			
			中心对称的		非中心对称的	
点群 G	G 的阶	G 的指数为 2 的子群 H	$\bar{G}=G\cup\bar{1}G$	$\bar{G}$ 的阶	$\hat{G}=H\cup\bar{1}(G\backslash H)$	$\hat{G}$ 的阶
1	1	无	$\bar{1}$	2	无	—
2	2	1	$2/m$	4	m	2
3	3	无	$\bar{3}$	6	无	—
4	4	2	$4/m$	8	$\bar{4}$	4
6	6	3	$6/m$	12	$\bar{6}$	6
222	4	2	$mmm\left(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$	8	$mm2$	4
32	6	3	$\bar{3}m\left(\bar{3}\frac{2}{m}\right)$	12	$3m$	6
422	8	4 222	$4/mmm\left(\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$	16	$4mm$ $\bar{4}2m$	8 8
622	12	6 32	$6/mmm\left(\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$	24	$6mm$ $\bar{6}m2$	12 12
23	12	无	$m\bar{3}\left(\frac{2}{m}\bar{3}\right)$	24	无	—
432	24	23	$m\bar{3}m\left(\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}\right)$	48	$\bar{4}3m$	24

群，它们与对应的纯旋转晶体学点群 G 同构，因而有相同的阶（试比较第 2 栏与第 7 栏）.

例如，设 $G=$ 点群 $\{6\}=\{1, 6^+, 6^-, 3^+, 3^-, 2\}$，则集合 $G\cup\bar{1}G=\{6\}\cup\bar{1}\{6\}=\{1, 6^+, 6^-, 3^+, 3^-, 2; \bar{1}, \bar{6}^+, \bar{6}^-, \bar{3}^+, \bar{3}^-, m\}$，这点群记为 $6/m$. 点群 $\{6\}$ 的指数为 2 的子群 $H=\{3\}=\{1, 3^+, 3^-\}$，故 $G\backslash H=\{6^+, 6^-, 2\}$，因而集合 $H\cup\bar{1}(G\backslash H)=\{1, 3^+, 3^-, \bar{6}^+, \bar{6}^-, m\}$，这点群记为 $\bar{6}$.

再举一例. 设 $G=\{32\}=\{1, 3^+, 3^-, 2[100], 2[110], 2[010]\}$，则 $G\cup\bar{1}G=\{1, 3^+, 3^-, 2[100], 2[110], 2[010]; \bar{1}, \bar{3}^+, \bar{3}^-, m[100], m[110], m[010]\}$，这点群记为 $\bar{3}\frac{2}{m}$，或简写为 $\bar{3}m$. 点群 32 的指数为 2 的子群 $H=\{3\}=\{1, 3^+, 3^-\}$，故集合 $G\backslash H=\{2[100], 2[110], 2[010]\}$，因而集合 $H\cup\bar{1}(G\backslash H)=\{1, 3^+, 3^-, m[100], m[110], m[010]\}$，这点群记为 $3m$.

最后考虑如何由 $G=\{422\}$ 推导相应的非纯旋转晶体学点群. 由 $G\cup\bar{1}G$ 得到点群 $4/mmm$，其推导方法同上. $G=\{422\}=\{1, 4^+[001], 2[001], 4^-[001], 2[100], 2[010], 2[110], 2[\bar{1}10]\}$ 有两种指数为 2 的子群，即点群 4 和点群 222，而点群 222 又有两种选取对称操作的方法. 因此，点群 $G=\{422\}$ 共有三个指数为 2 的子群，即

$$H_1=\{4\}=\{1, 4^+[001], 2[001], 4^-[001]\}$$
$$H_2=\{222\}=\{1, 2[001], 2[100], 2[010]\}$$
$$H_3=\{222\}=\{1, 2[001], 2[110], 2[\bar{1}10]\}$$

由 $H_1\cup\bar{1}(G\backslash H_1)$ 得到点群

$$4mm=\{1, 4^+[001], 2[001], 4^-[001], m[100], m[010], m[110], m[\bar{1}10]\}$$

由 $H_2\cup\bar{1}(G\backslash H_2)$ 得到点群

$$\bar{4}2m=\{1,\ 2[001],\ 2[100],\ 2[010],\ \bar{4}^{+}[001],\ \bar{4}^{-}[001],\ m[110]\ \ m[\bar{1}10]\}$$

由 $H_3\cup\bar{1}(G\backslash H_3)$ 得到点群

$$\bar{4}m2=\{1,\ 2[001],\ 2[110],\ 2[\bar{1}10],\ \bar{4}^{+}[001],\ \bar{4}^{-}[001],\ m[100]\ \ m[010]\}$$

其中点群 $\bar{4}2m$ 与 $\bar{4}m2$ 的差别在于，$\bar{4}2m$ 的 2 次轴沿四方晶系〈100〉方向，镜面垂直于〈110〉方向；而 $\bar{4}m2$ 则是 2 次轴沿四方晶系的〈110〉方向，镜面垂直于〈100〉方向. 把坐标轴绕 [001] 旋转 45°，就可由 $\bar{4}2m$ 变成 $\bar{4}m2$. 因此，它们在表 4-4 中只算一种点群.

这样推导出的 32 个晶体学点群中每个点群包含的对称操作载于附录 2. 在附录 2 中的对称操作已划分成共轭类了. 32 个点群的极赤投影图见附录 3.

§4-4 32 个点群的 Schoenflies 推导方法[4]

也可以用另一种方法，即用镜面代替倒反中心，来推导 32 个点群. 这正就是在第一章指出的 Hermann-Mauguin 方法（用倒反中心）与 Schoenflies 方法（用镜面）的区别. 以下用 Schoenflies 符号简述这一推导过程.

我们再次从五个循环点群 $C_n(n=1,\ 2,\ 3,4,\ 6)$ 出发. 主轴习惯取 **c** 轴，是铅垂放置着的. σ_h 表示垂直于主轴的镜面，即水平镜面（h 表示 horizontal）；σ_v 表示包含主轴和 $\boldsymbol{a}$ 轴的铅垂镜面（v 表示 vertical）以及由主轴联系着的与之共轭的镜面；σ_d 表示包含主轴的另一组铅垂镜面，称为对角镜面（d 表示 diagonal），它们平分 σ_v 代表的那一组铅垂镜面.

向每个循环群 C_n 加上 σ_h 面就得到新点群 C_{nh}，其阶数是相应的群 C_n 的阶数的 2 倍，因为 $C_{nh}=C_n\otimes\{E,\ \sigma_h\}$. 例如，$C_{4h}$ 具有 C_4 的四个操作外加 $\sigma_hE=\sigma_h$，$\sigma_hC_4=S_4$，$\sigma_hC_2=i$ 和 $\sigma_hC_4^3=S_4^3$.

往循环群 C_n 上不加水平镜面而加铅垂镜面 σ_v，就得到四个新点群 $C_{nv}=C_n$Ⓢ$\{E,\ \sigma_v\}$，这里 $n=2,\ 3,\ 4,\ 6$. 当 $n=1$ 时并未得到新点群：$C_{1v}=C_{1h}$. 显然 C_{nv} 群的阶数是 C_n 的两倍.

用非纯旋转（旋转反映）S_n 代替纯旋转 C_n，又得到三个新群 S_2，S_4 与 S_6. 它们的对称操作分别是 $S_2=\{E,\ i\}$，$S_4=\{E,\ S_4,\ C_2,\ S_4^3\}$，$S_6=\{E,\ S_6,\ C_3,\ i,\ C_3^2,\ S_6^5\}$. 注意，群 S_2 与 S_6 有对称中心，但 S_4 无对称中心. $S_1=C_{1h}$ 与 $S_3=C_{3h}$ 不是新群.

按照关于旋转的组合定理，可向五个循环群 C_n 加上与主轴垂直的 2 次对称操作，这样就得到四个新点群：双面群 $D_n=C_n$Ⓢ$\{E,\ C_2[100]\}$. 这里 $n=2,\ 3,\ 4,\ 6$，因为 $D_1=C_2$ 不是新点群. 显然 D_n 的阶数是 C_n 的阶数的 2 倍.

类似地，把垂直于主轴的 2 次旋转操作加到点群 C_{nh} 中，或把水平镜面 σ_h 加到点群 D_n 上，就产生了四个新点群 $D_{nh}=C_{nh}$Ⓢ$\{E,\ C_2[100]\}=D_n\otimes\{E,\ \sigma_h\}$. 这些点群中已包含了 σ_v，故 D_n 无需再用 σ_v 来引伸.

往 S_{2n} 群（$n=2,\ 3$）上加与之垂直的 2 次轴或加上铅垂镜面，得到两个新点群

$$D_{nd}=S_{2n}\text{Ⓢ}\{E,\ C_2[100]\},\quad \text{这里 } n=2,\ 3.$$

根据轴的组合定理，按 §4-2，应有两个包含四支 3 次轴的第一类点群，它们是四面体群 T 与八面体群 O. 往 T 上加水平镜面（相对于 2 次轴而言）就得点群 T_h，往 O 加上

水平镜面就得到点群 O_h. 往 T 加上铅垂镜面就得 T_d, T_d 也可看作是从 O_h 中抽掉倒反中心后得到的子群.

32 个点群的 Schoenflies 推导方法示于图 4-5, 括号内给出点群的 HM 符号.

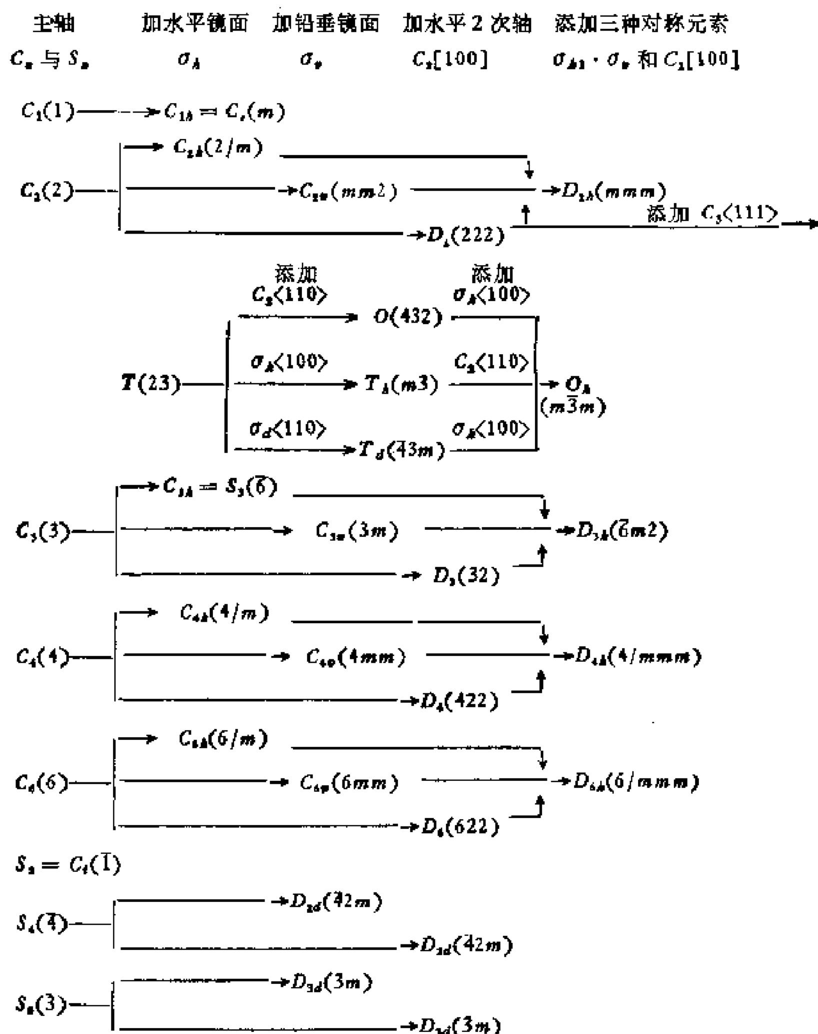


图 4-5 点群的 Schoenflies 推导方法

§ 4-5 Laue 类和抽象点群

4-5-1 Laue 类[5,6]

在运动学条件下, 晶体的 hkl 点阵平面产生的 Bragg 反射的强度 $I(hkl)$ 与结构因子 $F(hkl)$ 的模的平方成正比, 即

$$I(hkl)\propto|F(hkl)|^2=F(hkl)\cdot F^*(hkl) \tag{4-13}$$

而结构因子的表达式则是

$$F(hkl)=\sum_{n=1}^{N}f_n\exp 2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n) \tag{4-14a}$$

式中 f_n 是晶胞内第 n 个原子的原子散射因数, (x_n, y_n, z_n) 是第 n 个原子的坐标(以基

矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 为单位),求和应对晶胞内的全部 N 个原子进行.

由式(4-14a)有

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp[-2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

当原子散射因子 f_n 为实数时显然有

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F^*(hkl) \tag{4-14b}$$

代入式(4-13)得到

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \tag{4-15}$$

式(4-15)称为 Friedel 定律,即晶面族 (hkl) 产生的 X 射线衍射的强度同晶面族 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 的一样. 在 § 5-3 引入倒易点阵的概念之后, 我们就会知道,(hkl) 面族可以用 (hkl) 倒易阵点来代表, 而 (hkl) 倒易阵点可具有权重 $I(hkl)$. 于是式(4-15)表示, (hkl) 倒易阵点与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 倒易阵点具有相同的权重,换句话说,倒易点阵总是中心对称的,无论晶体本身是否具有对称中心.

因此, 倒易点阵中强度分布的对称群是 11 个中心对称的点群(见表 4-5 第 3 栏)之一,这些中心对称的点群叫做 Laue 类. 如上所述,无论晶体的点群是中心对称的或非中心对称的, 用普通的X射线衍射测得的它的倒易点阵中的强度分布总是中心对称的. 换句话说,在普通的X射线衍射实验中,X射线衍射总是有个效应, 就是往晶体的点群上加了倒反中心. 比如说, 具有 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4)$ 对称性的晶体的X射线衍射花样的对称性与具有 $4/m$ (C_{4h}) 对称性的晶体一样. 因此,若由某晶体的衍射花样观察到它属于某 Laue 类 K, 则该晶体的点群可能是中心对称的点群 K, 也可以是与 K 相应的某个非中心对称的点群,见表 4-5 第 4 栏.

表 4-5　11 个 Laue 类和 7 个点阵点群

晶族	晶系	Laue 类	与之相应的非中心对称点群	点阵点群
三斜	三斜	$\bar{1}(C_i)$	$1(C_1)$	$\bar{1}$
单斜	单斜	$2/m(C_{2h})$	$m(C_{1h})$　$2(C_2)$	$2/m$
正交	正交	$mmm(D_{2h})$	$mm2(C_{2v})$　$222(D_2)$	mmm
四方	四方	$4/m\ (C_{4h})$	$4(C_4)$　$\bar{4}(S_4)$	$4/mmm$
		$4/mmm\ (D_{4h})$	$422(D_4)$　$4mm(C_{4v})$　$\bar{4}2m(D_{2d})$	
六角	三角	$\bar{3}\ (S_6)$	$3(C_3)$	$\bar{3}m$
		$\bar{3}m\ (D_{3d})$	$32(D_3)$　$3m(C_{3v})$	
	六角	$6/m(C_{6h})$	$6(C_6)$　$\bar{6}(C_{3h})$	$6/mmm$
		$6/mmm(D_{6h})$	$622(D_6)$　$6mm(C_{6v})$　$\bar{6}m2(D_{3h})$	
立方	立方	$m3\ (T_h)$	$23(T)$	$m3m$
		$m3m\ (O_h)$	$432(O)$　$\bar{4}3m(T_d)$	

当然,这并不意味着用衍射的方法就不可能判断晶体试样有无对称中心. 首先,在反常X射线散射的情况下,原子散射因子 f_n 具有虚部,式(4-14b)不成立,因而式(4-15)也

不成立，Friedel 定律失效．其次，当动力衍射效应强的时候，Friedel 定律也失效．由于电子衍射的动力学效应较强，近几年来已发展了用会聚束电子衍射测定试样有无对称中心，并进而测定晶体学点群的方法．第三，可以利用衍射强度分布的统计规律区分晶体有无对称中心，参看国际X射线晶体学表第II卷[7]．第四，在某些情况下，螺旋轴的存在也可以排除掉某些点群，详见§9-3．

§2-1 中已经讨论了 10 个二维晶体学点群，往这 10 个二维点群上加对称中心，也就是添加一支 2 次旋转轴，就得到了 6 个二维 Laue 类，二维 Laue 类及相应的二维点群见表 4-6．

表 4-6　二维 Laue 类和二维点阵点群

二维晶系	二维 Laue 类	相应的二维点群	点阵点群
斜交	2	1，2	2
矩形	$2mm$	m，$2mm$	$2mm$
正方	4	4	$4mm$
	$4mm$	$4mm$	
六角	6	3，6	$6mm$
	$6mm$	$3m$，$6mm$	

单晶体的斑点状的电子衍射图是一张放大了的过原点的倒易点阵平面，决定于晶体的二维投影，因此，由电子衍射图的对称性可以研究晶体试样的二维投影的对称性．但普通的电子衍射中通常 Friedel 定律也成立，因而由它只能测定二维 Laue 类，而不一定能测出二维点群[8]．

4-5-2　点阵点群[6]

在§1-1 中已经提到，点阵是空间中的点的无限的周期性阵列，其每一阵点代表一个作为晶体的最基本的重复单元的原子集团，我们可用点阵描述晶体的平移对称性，即周期性．点阵点群则描述点阵本身所具有的点对称性．

在§2-2 已经讨论过，任何二维点阵总是具有 2 次轴．而且，观察图 2-3 还可看到，无论二维正方晶系的客体本身属于何点群，正方点阵总是具有点对称性 $4mm$．而且二维的六角点阵的点群是 $6mm$，虽然二维的六角晶系的客体的点群可以是 3，$3m$，6 和 $6mm$ 四种．因此，二维点阵点群只有四个，即 2，$2mm$，$4mm$ 和 $6mm$，见表 4-6 最右边一栏，它们恰对应于四个二维晶系．

在§5-1 中将要证明，三维点阵总是具有对称中心的．从这一点出发，三维点阵的点对称性并没有 32 种，最多只有 11 种，即 11 个中心对称的点群．而且，对于具有 n 次轴（$n=3, 4, 6$）的晶体，其空间点阵自动地具有过 n 次轴的 n 张对称配置的镜面．换句话说，具有点对称性 $\bar{3}$，$4/m$ 和 $6/m$ 的点阵自动地分别具有点对称性 $\bar{3}m$，$4/mmm$ 和 $6/mmm$．此外，点群 $m\bar{3}$ 中的 3 次轴是沿〈111〉方向的，与这些 3 次轴平行的镜面就是 m〈110〉．对此，点群 $m\bar{3}$ 的点阵也具有 $m\bar{3}m$ 的对称性．

表 4-5 最右一栏列出了三维点阵点群，总共是 7 个．点阵的点群又称为全对称点群．

由表 4-5 可见，每个三维全对称点群对应于一个晶系. $\bar{3}m$ 和 $6/mmm$ 这两个全对称点群对应于六角晶族，其余全对称点群各对应于一个晶族. 关于晶族与晶系的概念详见本书 § 5-2.

在同一晶族内，全对称点群的子群叫做不全对称点群. 不全对称点群还可进一步细分为半对称点群，四分之一对称点群和八分之一对称点群，分别对应于全对称点群的指数为 2，4 和 8 的子群. 例如，点群 $6/mmm$ 是六角晶族的全对称点群，与之属于同一晶族的点群 622，$6mm$ 和 $\bar{6}m2$ 是半对称点群，点群 6，$\bar{6}$，32 和 $3m$ 是四分之一对称点群，点群 3 是八分之一对称点群.

4-5-3 抽象点群[6]

表 4-4 从是否含有非纯旋转操作，从是否具有对称中心，将 32 个晶体学点群分成三大类. 4-5-1 节按衍射花样的对称性将 32 个点群分成 11 个 Laue 类，§ 4-5-2 又进一步按点阵的点对称性分成 7 类. 本节从另一角度将 32 个晶体学点群分成 18 个同构类，或称 18 个抽象点群. 每个同构类的点群有相同的乘法表. 换句话说，属于一个同构类的若干个点群虽由不完全相同的对称操作组成，但从群论的观点看，它们却是一样的.

18 个抽象三维晶体学点群列于表 4-7，每一横列的点群互相同构，属于同一抽象群.

10 个二维晶体学点群构成 9 个抽象群：两个二阶点群 2 和 m 互相同构，属于同一抽象群，其余 8 个二维晶体学点群各对应于一个抽象群.

表 4-7 18 个抽象晶体学点群

群的阶	同构的点群
1	1
2	$\bar{1}$, 2, m
3	3
4	$2/m$, 222, $mm2$
4	4, 4
6	3, 6, 6
6	32, $3m$
8	mmm
8	$4/m$
8	422, $4mm$, $42m$
12	$6/m$
12	$3m$, 622, $6mm$, $62m$
12	23
16	$4/mmm$
24	$6/mmm$
24	$m3$
24	432, $43m$
48	$m3m$

§ 4-6 晶体学点群的乘法表[9]

点群 432(O) 和点群 622(D_6) 的乘法表载于附表 4(a) 和 4(b). 方括号内的指数表

示旋转轴的方向。附表 4(b) 中的点阵方向指数采用六角坐标系三指数，例如[120] 表示沿 $\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b}$ 方向，这里 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 互成 120°. 乘法表的使用方法是：为求得对称操作 $\boldsymbol{W}_1$ 与 $\boldsymbol{W}_2$ 的乘积 $\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{W}_2$，先在表的左栏找到 $\boldsymbol{W}_1$，再在表的上列(第一横行)找到 $\boldsymbol{W}_2$，与 $\boldsymbol{W}_1$ 同列(横行)且与 $\boldsymbol{W}_2$ 同栏的操作即乘积 $\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{W}_2$. 注意，乘积 $\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{W}_2$ 表示对坐标 (xyz) 先施以操作 $\boldsymbol{W}_2$，再施以操作 $\boldsymbol{W}_1$. 例如，为求 $(4^-[100])(4^-[010])$，先在附表 4(a) 左栏第五列找到 $4^-[100]$，再在上列第六栏找到 $4^-[010]$，第五列与第六栏交叉处的 $3^-[\bar{1}\bar{1}1]$ 即为两者之乘积：

$$(4^-[100])(4^-[010]) = 3^+[\bar{1}\bar{1}1]$$

纯旋转点群 1, 2, 4, 222, 422 和 23 都是点群 432 的子群，它们的乘法表显然是点群 432 的乘法表的一部分。纯旋转点群 3, 6 和 32 都是点群 622 的子群，它们的乘法表就是点群 622 的乘法表的一部分。

非纯旋转点群中除含有附录 4 所列纯旋转操作 n 外，还含有与它们相对应的非纯旋转操作 $\bar{n}$，它们是对应的纯旋转操作 n 与倒反操作 $\bar{1}$ 之乘积：$\bar{n}=(\bar{1})(n)=(n)(\bar{1})$. 由于倒反操作 $\bar{1}$ 与旋转操作 n 的乘积遵从交换律，我们有：

$$\left.\begin{aligned}(n_1)(\bar{n}_2) &= (n_1)(\bar{1})(n_2) = (\bar{1})(n_1n_2)\\ (\bar{n}_1)(n_2) &= (\bar{1})(n_1n_2)\\ (\bar{n}_1)(\bar{n}_2) &= n_1n_2\end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}16)$$

因而可用纯旋转操作的乘法表计算包含有非纯旋转操作的乘积。例如，由附表 4(a) 知道 $(4^+[001])(2[110]) = 2[010]$，注意到式(4-16)立即可得：

$$(4^+[001])(m[110]) = m[010]$$
$$(\bar{4}^+[001])(2[110]) = m[010]$$
$$(\bar{4}^+[001])(m[110]) = 2[010]$$

这样，由附录 4 就可查出任一晶体学点群中任二点操作的乘积。

§ 4-7　晶体学点群的母子群关系[6,10]

在从无序相变为有序相的相变过程中，在位移型相变中，或当晶体处于有一定方向性的某种外场中时，晶体会失去某些对称元素，比如失去对称中心或某些旋转轴。从一点群中抽掉某些对称元素后剩下的点群对称性较低，是前者的一个子群。本节将详细讨论晶体学点群的母子群关系。这关系不但本身有用处，而且是了解空间群的同平移子群(或母群)的基础，详见 § 8-8.

在 1952 年出版的国际X射线晶体学表第 I 卷[10]中用表格的形式列出了每种晶体学点群的全部子群，由该表也可查出每种点群的全部母群。该表及其使用方法详见本书附录 5. 这种关于晶体学点群的母子群关系的表述方式的优点是能迅速无误地找出每个点群的全部子群与母群。

图 4-6 以最大子群链的图解方式表示三维晶体学点群的母子群关系。从任一点群出发，用线往下连着的点群是它的最大子群；反之，用线往上连着的点群是它的最小母群。实线连着的最大子群是正规(不变)子群，其中双实线或三条实线则表示有符号相同但对称元素不同的两个或三个最大正规子群。虚线意味着有一组互相共轭的最大子群。

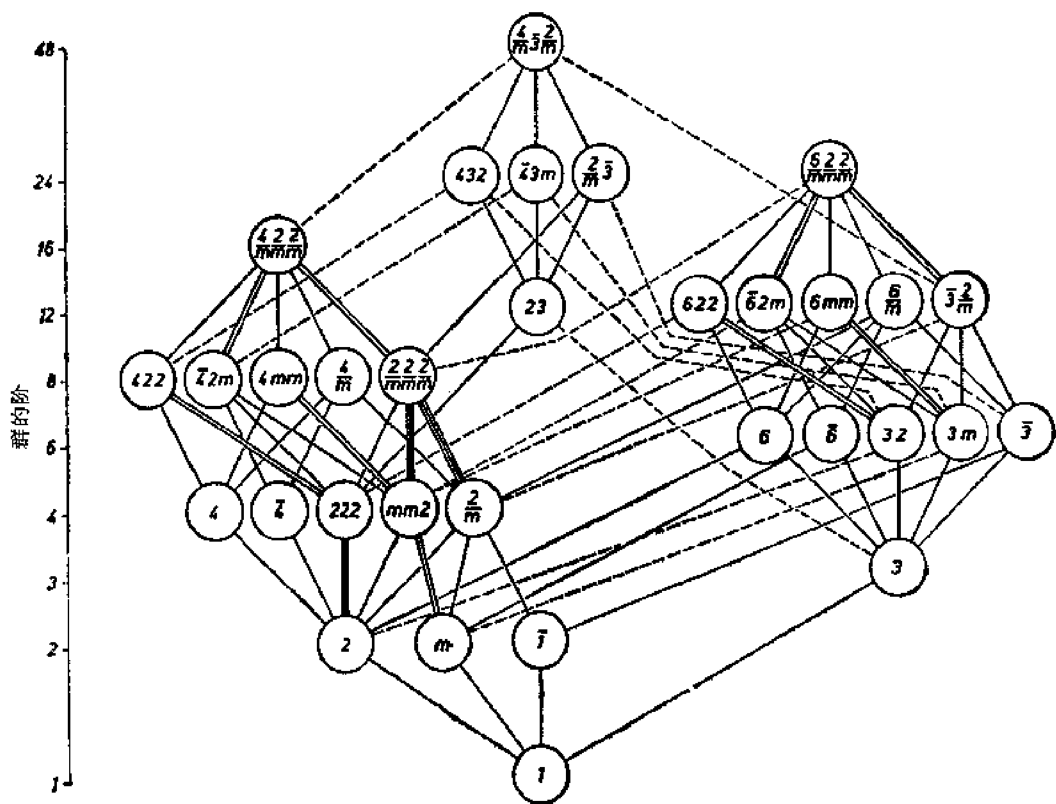
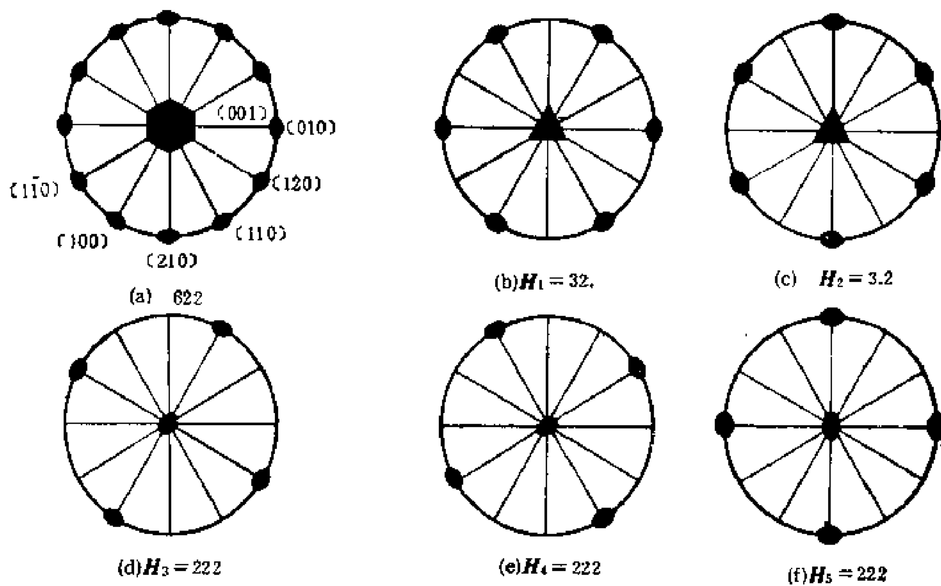


图 4-6 三维晶体学点群的最大子群和最小母群[6]



(a) 622　　(b) $H_1 = 32$,　　(c) $H_2 = 3.2$

(d) $H_3 = 222$　　(e) $H_4 = 222$　　(f) $H_5 = 222$

图 4-7 点群 622 及其子群 32 和 222

例如，图 4-7(a) 表示点群 622 的对称元素的配置．点群 622 共有 12 个对称操作：

$$\{622\} = \{1, 6^+[001], 6^-[001], 3^+[001], 3^-[001], 2[001];$$
$$2[100], 2[010], 2[110], 2[120], 2[210], 2[1\bar{1}0]\}$$

如果让沿 **c** 方向的 6 次轴蜕化为 3 次轴，即仅保留相应的六个对称操作 1，6^+，6^-，3^+，

3^-, 2[001] 中的三个对称操作 1, 3^+ 和 3^-,另外还保留符号 622 中第二位的 2 次轴[见图 4-7(b)], 也就是还保留对称操作 2[100], 2[010] 和 2[110], 我们就得到 622 的一个子群 H_1:

$$H_1 = 32. = \{1, 3^+, 3^-, 2[100], 2[010], 2[110]\}$$

如果不保留符号 622 中第二位的三支 2 次轴,而保留第三位的三支 2 次轴,就得到 622 的另一个子群 H_2 [见图 4-7(c)]:

$$H_2 = 3.2 = \{1, 3^+, 3^-, 2[120], 2[210], 2[1\bar{1}0]\}$$

点群 H_1 和 H_2 的 HM 符号相同,都是 32, 但保留着母群 622 中不同的 2 次轴. H_1 保留着符号 622 中第二位的 2 次轴, 符号 622 中第三位的 2 次轴失去了. 可将这种子群写成 32. 的形式, 其中最后一位的点". "表示该位的对称元素失去了. 类似地, 子群 H_2 的符号 3.2 中的点在中间,表示点群 622 的第二位的 2 次轴失去了. 这种符号既表示了子群本身的对称性,还反映了子群的对称元素相对于母群的取向关系,叫做取向关系确定的符号.

点群 622 中的对称操作都不能把 32. 和 3.2 这两个子群互相变换,更不可能将它们变换成其它子群,所以它们都是点群 622 的最大正规子群. 因此,图 4-6 中用双实线把点群 622 与点群 32 连起来. 点群 32 是点群 622 的指数为 2 的子群. 由 3-3-4 节, 任意指数为 2 的子群都是正规子群,当然还是最大子群. 因此,图 4-6 中任何点群与其指数为 2 的子群都用实线相连.

点群 222 也是点群 622 的最大子群. 图 4-7(d), (e) 和(f)表示三种取向不同的子群 222,即

$$H_3 = \{1, 2[001], 2[100], 2[120]\}$$

$$H_4 = \{1, 2[001], 2[110], 2[1\bar{1}0]\}$$

$$H_5 = \{1, 2[001], 2[010], 2[210]\}$$

但这三种子群互相之间由点群 622 中的对称操作 $6^+[001]$ 联系着,因而是三个互相共轭的子群. 因此,在图 4-6 中用虚线把点群 622 与点群 222 连起来.

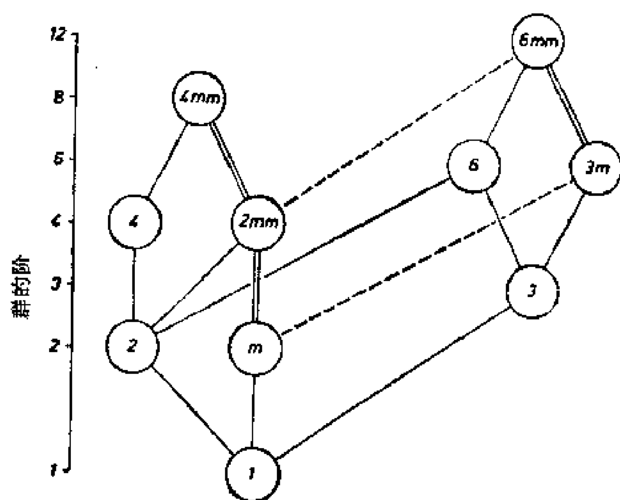


图 4-8 二维晶体学点群的最大子群和最小母群[6]

图 4-8 以最大子群链的图解方式表示二维晶体学点群的母子群关系,图中各种连线的意义同上.

在图 4-6 与图 4-8 的左边标出了每个群的阶. 这两幅最大子群链图各有两个顶点,从它们出发通过最大子群链可得到全部晶体学点群. 二维晶体学点群的子群链的顶点是正方全对称群 4*mm* 和六角全对称群 6*mm*,三维晶体学点群的子群链的顶点是立方全对称点群 $m\bar{3}m$ 和六角全对称点群 6/*mmm*. 图 4-6 中全部采用点群的完全 HM 符号.

图 4-6 和图 4-8 所示最大子群链图取材于国际晶体学表 A 卷[6]. 相对于附录 5 所载

晶体学点群的母子群关系表而言，它的优点是：

(1) 可以知道最大子群和最小母群。

(2) 可以知道子群是正规的(实线)或是一组互相共轭的(虚线)。如果是正规子群，还可知道符号相同但取向不同的正规子群的个数。

(3) 可立即由母子群的阶数知道子群在母群中的指数。

学习了 32 个晶体学点群及其母子群关系之后，现在就可以多举几个外直积、半直积和弱直积的例子，使读者加深对§ 3-4 的理解。下文中 $\{2\}$, $\{4/mmm\}$, ··· 分别表示点群 2，点群 $4/mmm$, ···。

(1) 外直积的例子：

(i) 11 个中心对称点群分别是纯旋转点群与点群 $\{\bar{1}\}$ 的外直积，如

$\{2\}\times\{\bar{1}\}=\{2/m\}$; $\{3\}\times\{\bar{1}\}=\{\bar{3}\}$; $\{4\}\times\{\bar{1}\}=\{4/m\}$; $\{6\}\times\{\bar{1}\}=\{6/m\}$;

$\{222\}\times\{\bar{1}\}=\{mmm\}$; $\{32\}\times\{\bar{1}\}=\{\bar{3}m\}$; $\{422\}\times\{\bar{1}\}=\{4/mmm\}$;

$\{622\}\times\{\bar{1}\}=\{6/mmm\}$; $\{23\}\times\{\bar{1}\}=\{m\bar{3}\}$; $\{432\}\times\{\bar{1}\}=\{m\bar{3}m\}$.

(ii) 不含对称中心的非纯旋转点群 $\bar{6}$ 和 $mm2$ 可表为外直积的形式：

$$\{3[001]\}\times\{m[001]\}=\{\bar{6}\};\ \{2[001]\}\times\{m[100]\}=\{mm2\}.$$

这里$\{3[001]\}$表示其 3 次轴沿[001]方向的点群 3，$\{m[001]\}$ 表示其镜面垂直于 [001] 方向的点群 m。

(iii) 其它例子：$\{\bar{4}3m\}\times\{\bar{1}\}=\{m\bar{3}m\}$ 等。

(2) 半直积的例子：

(i) 不含对称中心的非纯旋转点群 $3m$, $4mm$, $6mm$, $\bar{4}2m$, $\bar{6}2m$, $\bar{4}3m$ 可表示为半直积的形式：$\{3[001]\}\wedge\{m[100]\}=\{3m\}$; $\{4[001]\}\wedge\{m[100]\}=\{4mm\}$; $\{6[001]\}\wedge\{m[100]\}=\{6mm\}$; $\{222\}\wedge\{m[110]\}=\{\bar{4}2m\}$; $\{32\}\wedge\{m[210]\}=\{\bar{6}2m\}$; $\{23\}\wedge\{m[110]\}=\{\bar{4}3m\}$。但点群 $\bar{4}$ 不能表示为乘积群的形式，只能写成陪集展开式：$\{\bar{4}\}=\{2\}+\bar{4}\{2\}$，式中等号右边的 $\bar{4}$ 代表对称操作。

(ii) 其它较复杂的例子有：$\{mmm\}\wedge\{3m\}=\{m\bar{3}m\}$，这里点群 mmm 的每张镜面分别垂直于立方坐标系中一个⟨100⟩方向，点群 $3m$ 中的 3 次轴则沿任一体对角线⟨111⟩方向。又：$\{23\}\wedge\{mm2\}=\{m\bar{3}m\}$，这里点群 23 中的 2 次轴沿⟨100⟩方向，点群 $mm2$ 中的 2 次轴则沿某一⟨110⟩方向。

(3) 弱直积的例子：

$$\{432\}=\{32\}\cdot\{4\},\{m\bar{3}\}=\{\bar{3}\}\cdot\{mm2\}$$
$$\{m\bar{3}m\}=\{32\}\cdot\{4mm\}=\{\bar{3}\}\cdot\{4mm\}$$
$$\{m\bar{3}m\}=\{4/m\}\cdot\{3m\}=\{422\}\cdot\{3m\}=\{\bar{4}2m\}\cdot\{3m\}$$

读者试按外直积、半直积和弱直积的条件对上述各例一一验证。

§ 4-8　晶体学点群图表[6]

4-8-1　对点群图表的初步认识

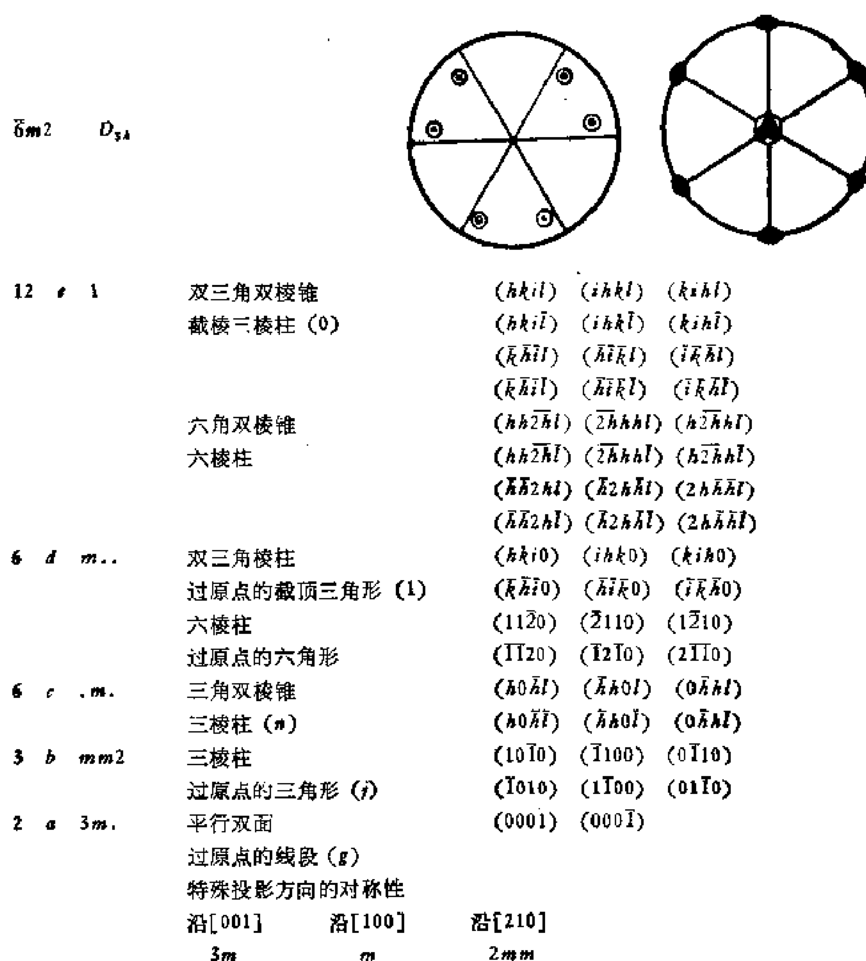
1983 年出版的国际晶体学表 A 卷[6]第 748—770 页载有二维和三维晶体学点群的图表。本小节先就点群图表的内容作一初步介绍，然后在 4-8-2 节和 4-8-3 节分别详细讨

论表中所载有关晶形和点形的信息.

图 4-9 是点群 $\bar{6}m2$ 的图表，原文为英文. 现以它为例初步介绍晶体学点群图表的内容.

图表的标题行包括该点群的简略 Hermann-Mauguin 符号 (HM 符号) 和 Schoenflies 符号，即 $\bar{6}m2$ D_{3h}. 若完全 HM 符号与简略 HM 符号不一样，就在简略 HM 符号之下列出完全 HM 符号.

图表的右上角是该点群的一对极赤投影图. 32 个三维晶体学点群的极赤投影图已归纳在一起载于附录 3 中. 左图是一般等效点配置图，显示一般晶形或一般点形；右图给出对称元素的配置. 左图中的点和圆圈可用两种方式解释.


$\bar{6}m2$ D_{3h}

12 *e* 1	双三角双棱锥	$(hkil)$ $(ihkl)$ $(kihl)$
	截棱三棱柱 (0)	$(hki\bar{l})$ $(ihk\bar{l})$ $(kih\bar{l})$
		$(\bar{k}\bar{h}\bar{i}l)$ $(\bar{h}\bar{i}\bar{k}l)$ $(\bar{i}\bar{k}\bar{h}l)$
		$(\bar{k}\bar{h}\bar{i}\bar{l})$ $(\bar{h}\bar{i}\bar{k}\bar{l})$ $(\bar{i}\bar{k}\bar{h}\bar{l})$
	六角双棱锥	$(hh\overline{2h}l)$ $(\overline{2h}hhl)$ $(h\overline{2h}hl)$
	六棱柱	$(hh\overline{2h}\bar{l})$ $(\overline{2h}hh\bar{l})$ $(h\overline{2h}h\bar{l})$
		$(\bar{h}\bar{h}2hl)$ $(\bar{h}2h\bar{h}l)$ $(2h\bar{h}\bar{h}l)$
		$(\bar{h}\bar{h}2h\bar{l})$ $(\bar{h}2h\bar{h}\bar{l})$ $(2h\bar{h}\bar{h}\bar{l})$
6 *d* *m*..	双三角棱柱	$(hki0)$ $(ihk0)$ $(kih0)$
	过原点的截顶三角形 (1)	$(\bar{k}\bar{h}\bar{i}0)$ $(\bar{h}\bar{i}\bar{k}0)$ $(\bar{i}\bar{k}\bar{h}0)$
	六棱柱	$(11\bar{2}0)$ $(\bar{2}110)$ $(1\bar{2}10)$
	过原点的六角形	$(\bar{1}\bar{1}20)$ $(\bar{1}2\bar{1}0)$ $(2\bar{1}\bar{1}0)$
6 *c* .*m*.	三角双棱锥	$(h0\bar{h}l)$ $(\bar{h}h0l)$ $(0\bar{h}hl)$
	三棱柱 (*n*)	$(h0\bar{h}\bar{l})$ $(\bar{h}h0\bar{l})$ $(0\bar{h}h\bar{l})$
3 *b* *mm*2	三棱柱	$(10\bar{1}0)$ $(\bar{1}100)$ $(0\bar{1}10)$
	过原点的三角形 (*i*)	$(\bar{1}010)$ $(1\bar{1}00)$ $(01\bar{1}0)$
2 *a* 3*m*.	平行双面	(0001) $(000\bar{1})$
	过原点的线段 (*g*)	

特殊投影方向的对称性

沿[001]	沿[100]	沿[210]
3*m*	*m*	2*mm*

图 4-9 点群 $\bar{6}m2$ 图表

(1) 一般面的极点：当用晶体学点群描述有规则外形的晶体的对称性时，每一投影点代表一晶面，是晶面法线与投影球的交点(极点)在赤道平面上的投影. 我们约定黑点代表的极点在投影面之上，小圆圈代表的极点在投影面之下. 一组一般面的极点也可用来代表一组等效的倒易点或一组等效的反射.

(2) 一般点：当用晶体学点群描述原子团、分子或配位多面体的对称性时，每个点代表一个原子的中心. 现以配位多面体为例说明如下. 研究某原子的近邻原子，它们往往

围绕中心原子对称地配置着．最近邻的原子位于第一配位球上，把第一配位球上的相邻原子的中心用直线连起来，就得到一个多面体，叫配位多面体，其顶点数就是第一近邻原子数，又叫配位数．当用晶体学点群描述配位多面体的对称性时，左边极赤投影图中的点就代表第一配位球上最近邻原子中心的位置．

点群图表的主体是关于晶形和点形的条目，详见 4-8-2 和 4-8-3 节．

三维晶体学点群图表的最后一条是特殊投影的对称性，即把三维点群沿某对称方向投影所得的平面点群．所有的投影都是正交投影，即投影面都垂直于投影方向．各点阵类型的点群图表中采用的投影方向见表 4-8．例如，图 4-9 所示点群 $\bar{6}m2$ 对应于六角点阵，按表 4-8，图表中列举了沿 [001]，[100] 和 [210] 三方向的投影的对称性．把一般等效点分别沿这三方向投影，分析所得平面投影图中的对称性，就可知点群 $\bar{6}m2$ 沿 [001]，[100] 和 [210] 三方向的投影对称性分别是 $3m$，m 和 $2mm$，见图 4-9 最后一条．

表 4-8　点群图表中采用的投影方向

点阵类型	投影方向
三斜 单斜 正交	[001]　[100]　[010]
四方	[001]　[100]　[110]
六角	[001]　[100]　[210]
菱面体	[111]　[$1\bar{1}0$]　[$2\bar{1}\bar{1}$]
立方	[001]　[111]　[110]

二维晶体学点群的图表没有投影对称性这项内容．

有些点群有两、三种图表，以便与空间群对应，即

(1) 每个单斜点群都给出了分别以 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 为唯一性轴的极赤投影图和等效面的面指数．

(2) $\bar{4}2m$ 和 $\bar{4}m2$，$\bar{6}m2$ 和 $\bar{6}2m$ 都分别有一图表．

(3) 三角晶系的点群都分别采用六角坐标和菱面体坐标．

(4) 点群 32，$3m$（三维和二维）和 $\bar{3}m$ 的六角坐标系有两种取向的图表，即 321 与 312，$3m1$ 与 $31m$，$\bar{3}m1$ 与 $\bar{3}1m$ 各有一图表．

4-8-2　晶形

如果具有规则外形的某晶体的点群 $\boldsymbol{G}$ 由 q 个点对称操作组成，那么，从该晶体的任意面出发，其点群 $\boldsymbol{G}$ 的 q 个对称操作就会把这面变换成一组面，这样的一组对称性上等效的面叫"晶形"．如果每一面本身没有任何对称性，则称之为一般面．一般面构成一般晶形，由对称性上等效的 q 个一般面组成．如果晶体的某种面本身具有一定的对称性，就称之为特殊面，把特殊面变换成它自己的那些对称操作的集合构成一个点群 $\boldsymbol{H}$，它描述这特殊面的对称性．群 $\boldsymbol{H}$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的一个子群．一组对称性上等效的特殊面叫做特殊晶形，它由 s 个特殊面组成，这里 $s=q/r$，r 是特殊面的对称性点群 $\boldsymbol{H}$ 的阶．组成某晶形的对称性上等效的面的数目，即上述 q 或 $s=q/r$，称为该晶形的多重性．

例如，点群 $\boldsymbol{G}=\bar{6}m2$ 的阶 $q=12$，由 12 个点对称操作组成，即

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{G} = \bar{6}m2 = \{1, \quad & 3^{+}[001],\ 3^{-}[001]; \\
m[001],\ & \bar{6}^{-}[001],\ \bar{6}^{+}[001]; \\
m[110],\ & m[100],\ m[010]; \\
2[1\bar{1}0],\ & 2[120],\ 2[210]\}
\end{aligned}
\qquad (4\text{-}17)
$$

从具有任意 Bravais-Miller 指数 $(hkil)$ 的一般面（关于 Bravais-Miller 指数详见参考文献[8]）出发，经上述 12 个对称操作变换成 12 个面，它们的面指数依次是

$$
\left.
\begin{matrix}
(hkil) & (ihkl) & (kihl) \\
(hki\bar{l}) & (ihk\bar{l}) & (kih\bar{l}) \\
(\bar{k}\bar{h}il) & (\bar{h}\bar{i}\bar{k}l) & (\bar{i}\bar{k}\bar{h}l) \\
(\bar{k}\bar{h}\bar{i}\bar{l}) & (\bar{h}\bar{i}\bar{k}\bar{l}) & (\bar{i}\bar{k}\bar{h}\bar{l})
\end{matrix}
\right\}
\qquad (4\text{-}18)
$$

注意，式(4-18)中的面指数各由式(4-17)中在相应位置的对称操作变换而得．这样的12个对称配置的面组成以 $m[001]$ 为镜面的双棱锥，每个棱锥的底面为具有 $3m$ 对称性的六角形，它不是正六角形，而是把正三角形的三边各变成两个边而得．因此，称这种一般晶形为双三角双棱锥晶形．

如果不从具有任意 Bravais-Miller 指数 $(hkil)$ 的一般面出发，而从具有一定的对称性的特殊面出发，例如从$(10\bar{1}0)$面出发，则式(4—17)中12个对称操作变换的结果，只得到 3 个对称性上等效的面，它们的指数依次是

$$
(10\bar{1}0) \quad (\bar{1}100) \quad (0\bar{1}10) \qquad (4\text{-}19)
$$

这是因为 $(10\bar{1}0)$ 面本身就具有一定的对称性，式(4-17)中所列的点群 $\boldsymbol{G}$ 中的 1，$m[001]$，$m[010]$，$2[210]$ 这四个操作都把$(10\bar{1}0)$面变换成它自己，这四个操作构成的点群是

$$
\boldsymbol{H} = mm2 = \{1,\ m[001],\ m[010],\ 2[210]\}
$$

其阶 $r = 4$．群 $\boldsymbol{G} = \bar{6}m2$ 的 12 个对称操作分成了三组，每组内有 4 个对称操作．每一组操作把$(10\bar{1}0)$面变换成同一面，三组操作把$(10\bar{1}0)$面变换成式(4-19)所示的三个面．这三个面构成三棱柱，所以称这种特殊晶形为三棱柱晶形，其多重性为 $s = q/r = 12/4 = 3$．

一般面本身没有任何对称性．在极赤投影图中，q 个一般面的极点都不在对称元素上．特殊面本身具有用点群 $\boldsymbol{H}$ 描述的对称性，特殊面的极点也就位于某些对称元素的交点处，相应于这些对称元素的点操作就组成特殊面的点群 $\boldsymbol{H}$，其阶为 r．因此，特殊面的极点可看作是 r 个一般面的极点向这些对称元素的交点汇集且合并而得，因而特殊面的极点的数目（特殊晶形的多重性）$s = q/r$．

点群图表的主要内容就是关于晶形的条目．一般晶形列在最上面一行，往下按多重性递减的顺序列出各种特殊晶形．每种晶形用一个字母标记，叫做 Wyckoff 字母，由表的最下一行往上按 a，b，c，…的顺序编．每一行从左到右各栏的内容是：

（1） 最左栏是该晶形的多重性 s，即等效面的数目．例如点群 $\bar{6}m2$ 的一般晶形的 $s = 12$，三棱柱晶形的 $s = 3$．

（2） 左起第二栏是 Wyckoff 字母．如点群 $\bar{6}m2$ 的一般晶形的 Wyckoff 字母为 e，三棱柱晶形的 Wyckoff 字母为 b．

（3） 第三栏是该种面本身的对称性，用取向关系确定的点群符号．一般晶形的面

(一般面)的对称性点群为1,没有对称性. 特殊面则有一定的对称性,如点群 $\bar{6}m2$ 的 $3b$ 晶形的面的对称性为 $mm2$。

(4) 第四栏第一行为晶形名称,如上例中"双三角双棱锥"和"三棱柱"等. 第四栏第二行为点形名称,详见 4-8-3 节.

(5) 第五栏是该晶形的对称性上等效的一组面的 Miller 指数 (hkl). 当用六角坐标系时, 采用 Bravais-Miller 指数 $(hkil)$, 这里 $h+k+i=0$. 例如, 上例中式(4-18)列出的是点群 $\bar{6}m2$ 的一般晶形($12e$ 晶形)的一组面指数, 式(4-19)列出的是三棱柱晶形($3b$ 晶形)的一组 Bravais-Miller 指数.

立方点群 $m\bar{3}m$ 的 Miller 指数分区排列. 左上区属于点群 23, 右上区是将左上区施以 $2\langle 110\rangle$ 操作而得, 下面的区由上面的区施以倒反操作 $\bar{1}$ 而得. 其它立方点群的 Miller 指数也按类似的原则分区.

4-8-3 点形

当用点群描述配位多面体、原子团或分子的对称性时,点群图表右上角左边的极赤投影图中的点就代表一般点, 每个点代表着一个原子的中心. 一组对称性上等效的点叫点形. 可将点形区分为一般点形(由一组本身没有对称性的一般点组成)和特殊点形(由一组位于对称元素上的特殊点组成). 把这一组点中最近邻的点连成直线段所得到的多面体或多角形与相应的晶形的多面体互成对偶关系,两者具有同样多的棱边,两者的面数与顶点数互换.

例如, 点群 $\bar{6}m2$ 的一般晶形的多面体呈双三角双棱锥形, 而一般点形的多面体则呈截棱三棱柱形. 特殊晶形 $3b$ 的多面体呈三棱柱形, 而特殊点形 $3b$ 的多面体则为过原点的三角形.

点群表中左起第四栏每种晶形名称之下就是相应的点形的名称, 在国际晶体学表 A 卷中用斜体英文字母印刷.

点群表的最右栏仅列出了对称性上等效的面的指数 (hkl), 未直接给出等效点的坐标 x, y, z. 求相应的等效点的坐标的方法有下列两种:

(1) 利用空间群图表: 空间群图表的内容介绍详见本书第 8 章. 点群图表中在点形名称后括弧内给出了一个 Wyckoff 字母,查属于该点群的简单点阵(起始大写字母为 P)点式空间群(点式空间群的概念详见 §7-2)的该 Wyckoff 位置的等效点的坐标,就是这点群中这种点形的等效点的坐标.

例如, 图 4-9 所示点群 $\bar{6}m2$ 的 $12e$ 一般点形的名称"截棱三棱柱"之后括号内的字母为 o, 再查空间群 $P\bar{6}m2$ (第 187 号空间群) 的 Wyckoff 位置 $12o$ 的等效点的坐标,见国际表 A[6] 第 577 页,得点群 $\bar{6}m2$ 的 $12e$ 截棱三棱柱点形的等效点的坐标如下:

$$\left.\begin{array}{lll} x,\ y,\ z & \bar{y},\ x-y,\ z & \bar{x}+y,\ \bar{x},\ z \\ x,\ y,\ \bar{z} & \bar{y},\ x-y,\ \bar{z} & \bar{x}+y,\ \bar{x},\ \bar{z} \\ \bar{y},\ \bar{x},\ z & \bar{x}+y,\ y,\ z & x,\ x-y,\ z \\ \bar{y},\ \bar{x},\ \bar{z} & \bar{x}+y,\ y,\ \bar{z} & y,\ x-y,\ \bar{z} \end{array}\right\} \tag{4-20}$$

而点群 $\bar{6}m2$ 的 $3b$ 点形名称"过原点的三角形"之后括号内的字母为 j, 查空间群 $P\bar{6}m2$ 的 Wyckoff 位置 $3j$ 的等效点的坐标,得点群 $\bar{6}m2$ 的 $3b$ 点形的等效点的坐标如下:

$$x, \bar{x}, 0 \qquad x, 2x, 0 \qquad 2\bar{x}, \bar{x}, 0$$

（2）利用变换矩阵计算：在5-4-2节将要讨论同一对称操作的面指数变换矩阵与坐标变换矩阵的关系。根据那一关系，除了六角坐标系以外，只要把点群图表中一组等效面指数中的 h, k, l 分别变成 x, y, z，就得一组等效点的坐标。对于六角坐标系，则应按表4-9进行。

表4-9　六角坐标中等效面指数（$hkil$）与等效点坐标 x, y, z 的关系

等效面的 Bravais-Miller 指数	等效点坐标
$hkil$	x, y, z
$khil$	y, x, z
$kihl$	$\bar{x}+y, \bar{x}, z$
$ikhl$	$\bar{x}, \bar{x}+y, z$
$ihkl$	$\bar{y}, x-y, z$
$hikl$	$x-y, \bar{y}, z$

例如，按表4-9的方式把式（4-18）中所列点群 $\bar{6}m2$ 的一般晶形的面指数变成坐标，立即可得式（4-20）所示一般点形的等效点的坐标，而且两者的顺序也是一致的。

习　题

1.（1）证明：当2，3，4次轴中任两支转轴组合得第三支轴时，2次轴与3次轴之间的夹角为35.26°，3次轴与4次轴之间的夹角为54.74°，4次轴与2次轴之间的夹角为45°；

（2）当2，3，5次轴中任两支轴组合得第三支轴时，请计算这三支轴两两之间的夹角。

2.利用附录1的点对称操作矩阵求出下列点群的一般等效点的坐标，并与附录3中的等效点系极赤投影图比较。

（1）点群 $\bar{4}2m$ (D_{2d})；

（2）点群 622 (D_6)。

3.试证明 2[100]，m[010] 和 m[001] 三个点对称操作中任二者的乘积等于第三者。

（1）用点对称操作矩阵乘法证明；

（2）用等效点图说明；

（3）用操作变换定理证明。

在此基础上说明点群 D_{nh} 已包含有 σ_v。

4.（1）就点群 622 (D_6) 的特例证明双面群定理：

（i）用点对称操作矩阵乘法证明；

（ii）用等效点图示说明；

（iii）用操作变换定理证明。

（2）就点群 $6mm$ (C_{6v}) 的特例证明：如果一个点群中有一张铅垂镜面 m[100] 平行于一支 n 次旋转轴 n[001]，那末总共将有 n 张铅垂镜面平行于此 n[001] 轴，而相邻的两张铅垂镜面的夹角为 $\frac{1}{2}\cdot\frac{2\pi}{n}$。

（i）用点对称操作矩阵乘法证明；

（ii）用等效点图示说明；

（iii）用操作变换定理证明；

（iv）由点群 C_{6v} 与双面群 D_6 同构的关系用双面群定理证明。

(3) 在上一小题的基础上,说明点群 $6mm(C_{6v})$ 中相对于铅垂镜面的反映操作可分成两个共轭类.

5. 举例说明,除主轴外,

(1) 点群 D_{nd} 中同一种对称元素都只形成一套共轭对称元素. n 为奇数时的点群 C_{nv}, D_n 和 D_{nh} 中也是这样;

(2) n 为偶数时的点群 C_{nv}, D_n 和 D_{nh} 含有两套共轭的铅垂镜面和两套共轭的 2 次轴.

6. 试验证:

(1) C_n, S_n 和 n 为奇数的 C_{nh} 是循环群;

(2) D_2, D_{2h}、C_{2v} 和 n 为偶数的 C_{nh} 不是循环群,但仍为交换群。

7. (1) 按共轭类列出点群 $622(D_6)$ 的全部对称操作;

(2) 列出点群 $622(D_6)$ 的全部真子群及每个子群内的对称操作. 其中哪些子群是自轭子群? 哪些子群互相共轭? 哪些对称元素是互相共轭的?

(3) 找出互相共轭的对称元素与共轭类中的对称操作之间的关系。

8. 列出下列点群中的对称操作，并指出互相同构的点群中对称操作的一一对应关系. $6(C_6)$, $6(C_{3h})$, $222(D_2)$, $mm2(C_{2v})$, $422(D_4)$, $4mm(C_{4v})$, $\bar{4}2m(D_{2d})$.

9. (1) 请核证，点群 $23(T)$ 中的对称操作可分为下列共轭类: 1, 3 个 2⟨100⟩, 4 个 3^+⟨111⟩, 4 个 3^-⟨111⟩;

(2) 请根据 $T_h = T\otimes\{1, \bar{1}\}$ 得出点群 $m3(T_h)$ 中划分共轭类的情况.

10. (1) 点群 $432(O)$ 和 $\bar{4}3m(T_d)$, 是同构群. 请给出这两个点群中对称操作的对应关系并核证它们划分共轭类的情况各为 1, 8 个 3⟨111⟩, 3 个 2⟨100⟩, 6 个 2⟨110⟩, 6 个 4⟨100⟩ 和 1, 8 个 3⟨111⟩, 3 个 2⟨100⟩, 6 个 m⟨110⟩, 6 个 $\bar{4}$⟨100⟩;

(2) 由点群 $m\bar{3}m(O_h)$ 与点群 $432(O)$ 的关系得出点群 $m3m(O_h)$ 中划分共轭类的情况.

11. 偶而用 222, $\bar{3}/m2$ 和 432 描述三个晶体学点群的对称性. 它们的习惯符号是什么? 这些点群有什么公共的东西?

12. 利用附录 4 作出下列点群的乘法表,并请各举数例用对称操作矩阵的乘法验证:

(1) $\bar{4}2m$;

(2) $\bar{3}m$.

13. 下列客体的对称性属于什么点群?

(1) 一个哑铃;

(2) 一块砖;

(3) 一个正八面体;

(4) 一个正四面体;

(5) 一本书(不考虑文字,只考虑其外形).

14. 下列分子或离子团的对称性可用何点群描述?

(1) H_2O [图 4-10(a)];

(2) CO_3^{-2} [图 4-10(b), 四个原子的中心处于一张平面上];

(3) NH_3 [图 4-10(c), 三个 H 处于正三棱锥底面三角形顶点, N 原子位于正三棱锥顶点];

(4) 1,2 二氯乙烯 [图 4-10(d), 六个原子的中心处于一张平面上];

(5) CCl_4 [图 4-10(e), 四个 Cl 位于以 C 为中心的正四面体的顶点];

(6) 苯(图 1-2).

15. 分析某些晶体外形的晶面对称性往往可以获得有关该晶体点群的信息[1,11]. 试用点群符号描述下列晶体外形的对称性:

(1) SnO_2 [图 4-11(a)];

(2) $NaIO_4\cdot 3H_2O$ [图 4-11(b)];

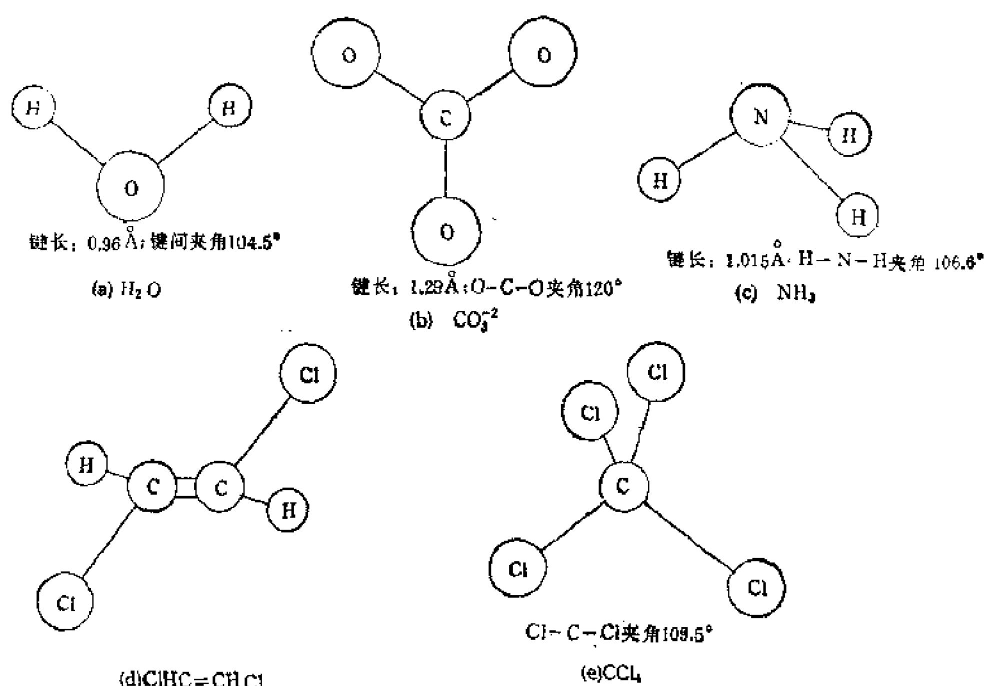


图 4-10 若干简单分子和离子团的结构，图 (a)，(b) 与 (d) 中各原子的中心处于一张平面上，但图 (c) 与 (e) 中则不是

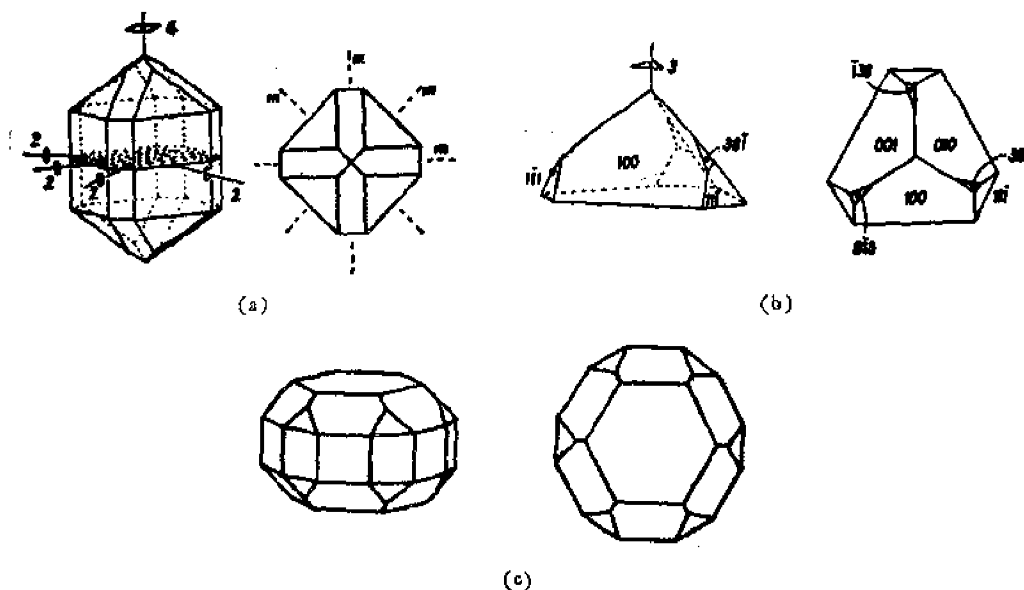


图 4-11 若干晶体的天然外形的对称性[11]

(a) SnO_2. 左边为透视图，右图沿四次轴观察；(b) $NaIO_4 \cdot 3H_2O$. 左边为透视图，右图沿三次轴观察；(c) $K_2S_2O_6$. 左边为透视图，右图沿六次轴观察

(3) $K_2S_2O_6$［图 4-11(c)］这晶体原子排列的对称性低于晶体外形的对称性.

16. 许多晶体的结构可用密排层的堆垛来说明[7]. 把同类原子当作等直径刚球，它们在平面上构成图 4-12 所示的等径刚球的密排层. 在 A 层的刚球间有 B 及 C 两种等价的间隙. 在图 4-12 中，B 间隙的特征是近乎三角形间隙的顶角朝下，C 间隙的特征是近乎三角形间隙的顶角朝上. 第二层刚球的中心若在 B 间隙位置或 C 间隙位置，体系的能量会低于在 A 层原子正上方堆垛时的能量. 因此，一

般在A层之上的或为B层或为C层. B层的刚球上又有A及C两种间隙,C层上又有A及B两种间隙,如此循环下去.

(1) 就一个等径刚球的密排层而言,它具有哪些点对称元素?

(2) 若同样的密排层在层的法线方向一层正对着另一层如$AAAA\cdots$的方式堆垛,所得的晶体具有哪些点对称元素?

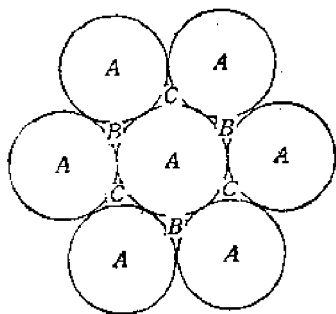


图 4-12 等径刚球的密排层

(3) 若堆垛方式为$ABAB\cdots$, 就得到许多纯金属(如 Be Mg, Ti, Zr, Os, Zn 和 Cd) 所具有的六角密堆结构. 试问六角密堆结构在何处具有何种点对称元素(点对称元素指旋转和倒反轴,包括对称中心和镜面)?

17. 一个点群为 $m\bar{3}m(O_h)$ 的晶体在[001]方向的单轴应力的作用下畸变. 畸变后晶体的点群是什么? 若应力沿[111]方向,点群又是什么? 在这两种畸变晶体上加上电场就会去掉对称中心,此时晶体各属于什么点群?

18. 试证明指数为 2 的子群都是最大正规子群,指数为素数的子群都是最大子群.

19. 讨论晶体学点群 $mm2$ 的子群与母群:

(1) $mm2$ 有哪些最大子群? 每个最大子群保留了 $mm2$ 的哪些对称操作?

(2) 哪些最大子群是正规子群? 哪些是互相共轭的子群? 为什么?

(3) $mm2$ 有哪些最小母群? $mm2$ 是哪些母群的正规子群? 对哪些母群 $mm2$ 不是正规子群? 为什么?

(4) $mm2$ 总共有哪些子群?

(5) $mm2$ 总共有哪些母群?

20. 观察图 4-9 所示点群 $\bar{6}m2$ 的图表:

(1) 指出表中所列每个一般面的面指数对应于极赤投影图中的哪一点;

(2) 请绘出 $6d$ 晶形中特殊面的极点的极赤投影图和这晶形的多面体;

(3) $6d$ 晶形每一特殊面由哪些一般面合并而得? 这特殊面的点对称性是什么?

(4) 用 4-8-3 节所述两种方法求 $6d$ 点形的等效点的坐标,绘出这点形的多面体(多边形),并说明它与 $6d$ 晶形的多面体的关系.

参 考 文 献

[1] M. J. Buerger, Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals, Revised Edition, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 1978.

[2] 唐有祺,对称性原理(一),对称图象的群论原理,科学出版社, 1977 年.

[3] M. B. Boisen, J. R., and G. V. Gibbs, *Amer. Miner.*, 61(1976), 145.

[4] G. Burns and A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, New York, 1978.

[5] B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

[6] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallogtaphy, Vol. A, Space-Group Symmetry, D. Reidel Publ Company, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

[7] J. S. Kasper and K. Lonsdale, International Tables for X-ray Crystallography, Vol. II, Kynoch, Birmingham, 1959.

[8] 郭可信,叶恒强,吴玉琨著,电子衍射图在晶体学中的应用,科学出版社, 1983 年.

[9] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Clarendon Press, Oxford, 1972.

[10] N. F. M. Henry and K. Lonsdale, International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Kynoch, Birmingham, 1952.

[11] C. W. Bunn, Chemical Crystallography, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed. 1961.

第五章　点阵、晶系与晶体学中的坐标系

在第四章我们讨论了由点对称操作构成的点群，但晶体具有含有平移的对称操作．含平移操作的对称操作不能使空间中的点复原，但通常的晶体尺寸很大，远远大于原子的间距．我们可以认为空间是无限的，因而也可以说含平移的对称操作使空间不变，这样的对称操作构成的群叫空间群．为了深入研究空间群，必须研究点操作与平移的相互作用与相互制约．

在 § 1-4 中已经讨论了平移对点操作的制约，使得晶体中的对称轴的轴次只有 1，2，3，4，6 五种，据此可以推断出晶体中只有 32 个点群．平移使得滑移面的平移量为平移方向周期的一半，螺旋轴的平移量 $\tau = \frac{m}{n}t$，这里 m 与 n 都是整数，n 为螺旋轴的轴次，$m = 1, 2, \cdots, n-1$，t 是螺旋轴的轴向的平移周期，见 1-3-1 节．最后读者不难证明[1]，除平庸的一次轴外，晶体的任何对称轴必与一组一维点阵平行，并与一组二维点阵垂直．对称面必与一组一维点阵垂直，与一组二维点阵平行．以上讲的是平移对对称元素的制约．当这些对称元素进入晶体点阵之后，又会回头来制约平移群和点阵的类型，使得可能的三维(空间)点阵类型只有 14 种，即 14 种 Bravais 点阵．在 § 5-1 中我们介绍 14 种 Bravais 点阵的推导．在 § 5-2 则讨论如何将空间群划分成晶族、晶系和 Bravais 系，并讨论单胞的几种选取方法之间的关系．

对应于每个晶体点阵（正点阵）有一个相应的倒易点阵．在 § 5-3 中先引入倒易点阵，再讨论它与正点阵的倒易关系．至于倒易点阵和倒易空间的对称性则留待第十二章中详细讨论．在研究不同晶体结构（见第九章）之间的关系，研究相变和群-子群关系(详见第十第)时，常常需要对坐标系进行变换．此外，单斜、正交和菱面体空间群的坐标系通常有不同的取法；许多工作还需要在约化胞[2,3]与惯用晶胞之间进行变换；等等．为此，我们在 § 5-4 讨论晶体空间（实空间）的坐标基矢变换后引起的倒易点阵基矢、点阵方向指数、坐标和点阵平面指数的变化，以及坐标变换对单胞和倒易单胞的体积，对度量张量，对于对称操作矩阵的影响．这些知识在晶体学、X 射线和电子衍射分析等工作中都很有用．

§ 5-1　Bravais 空间点阵[4]

5-1-1　推导空间点阵的方法

把二维点阵用一个不在此点阵平面内的平移矢量周期地重复即得三维点阵．换句话说，三维点阵可以看作是二维点阵堆垛而成．设二维点阵的基矢是 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$，联系相邻两层二维点阵的矢量是 $\boldsymbol{t}_3$，对每一个晶体学点群，首先找出与该点群主轴相对应的、与该主轴垂直的全部二维点阵；再适当地选择所有可能的 $\boldsymbol{t}_3$，使得堆垛而成的三维点阵具有该晶体学点群所要求的对称性．表 5-1 第 4 栏中列出的就是具有该行第 1 栏所列点群的对称性的所有的平面点阵，第 5 栏则是所有可能的 $\boldsymbol{t}_3 = x\boldsymbol{a} + y\boldsymbol{b} + z\boldsymbol{c}$.

表 5-1　空间点阵类型的推导

1	2	3	4	5	6	7
晶体学点群的特征			平面点阵的堆垛		空间点阵	
点群	作为代表的中心对称点群	点阵应具有的对称性（点阵点群）	平面点阵的类型	$t_3 = xa + yb + zc$	名称	符号
$1, \bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	斜交	xyz	简单三斜	aP
$2, m, \frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	斜交	$0\ 0\ z$ $0\ \frac{1}{2}\ z$	简单单斜 侧心单斜	mP $mS(mA, mB, mC, mI)$
$222, mm2, \frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	简单矩形	$0\ 0\ z$ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z$ $0\ \frac{1}{2}\ z$	简单正交 体心正交 侧心正交	oP oI $oS(oA, oB, oC)$
			c心矩形	$0\ 0\ z$ $0\ \frac{1}{2}\ z$	侧心正交 面心正交	 oF
$4, \bar{4}, \frac{4}{m}$ $422, 4mm, \bar{4}2m, \frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}$ $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	正方	$0\ 0\ z$ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z$	简单四方 体心四方	tP tI
$3, \bar{3}$ $32, 3m, \bar{3}\frac{2}{m}$	$\bar{3}$ $\bar{3}\frac{2}{m}$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	六角	$\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z$ $0\ 0\ z$	菱面体 简单六角	hR hP
$6, \bar{6}, \frac{6}{m}$ $622, 6mm, \bar{6}2m, \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}$ $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	六角	$0\ 0\ z$	简单六角	hP
$23, \frac{2}{m}\bar{3}$ $432, \bar{4}3m, \frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}\bar{3}$ $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	正方	$0\ 0\ 1$ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$	简单立方 体心立方 面心立方	cP cI cF

在推导的过程中需要记住，无论点群是否具有对称中心，具有该点群的对称性的空间点阵总是中心对称的．这是因为，如果点阵中有平移周期 $\boldsymbol{t}$，就必然也存在着平移周期 $-\boldsymbol{t}$．因此，我们只需寻求 11 个中心对称的点群的晶体点阵就够了，即对于表 5-1 第 1 栏中所列 32 个点群，只需要对表中第 2 栏所列的代表性的点群进行研究．

不仅如此，在 5-1-2 节中我们还会看到，对于具有 3 次轴，4 次轴和 6 次轴的晶体，其空间点阵自动地分别具有 $3m$，$4mm$ 和 $6mm$ 对称性．因此，与点群 $\frac{2}{m}\bar{3}$ 相协调的点阵也自动具有三张平行于 3 次轴的镜面，即三张垂直于〈110〉方向的镜面．换句话说，点群 $m\bar{3}$ 的点阵也具有 $m\bar{3}m$ 对称性．这样，我们就只需研究表 5-1 第 3 栏所列的七种点阵点群，找出具有这些点群的对称性的点阵，即与这些点群相协调的点阵．从这个意义上来

说，可以把 32 个点群（晶类）分成七大晶系，每个晶系所属的晶类有相同的一个或若干个点阵。

我们常常不选用初基单胞，而选用能充分反映点群对称性的惯用晶胞，如在 § 2-2 中那样. 此时不仅晶胞的顶点处有阵点，在晶胞里面或面心也可能有附加阵点，见图 5-1. 表 5-2 列出了各种简单或有心点阵的符号.

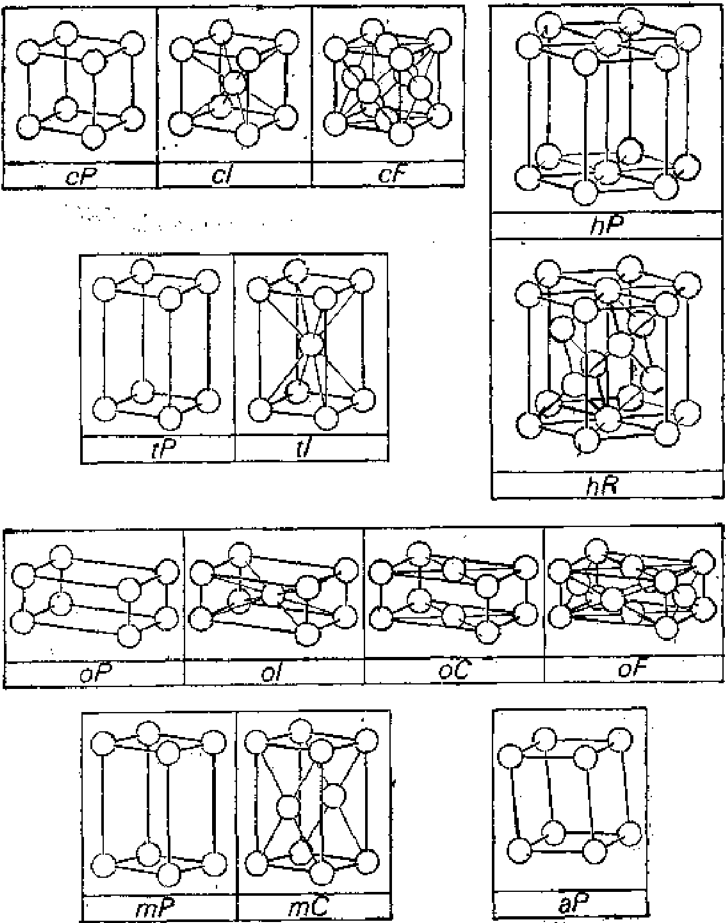


图 5-1 三维 Bravais 点阵的惯用晶胞[2]

表 5-2 空间点阵类型的名称

符号	名称	附加阵点的位置	每晶胞内阵点数
P	简单(初基)	—	1
I	体心	晶胞中心	2
S	A心	A面，即 (100) 面中心	2
S	B心	B面，即 (010) 面中心	2
S	C心	C面，即 (001) 面中心	2
F	面心	A，B，C 面中心	4
R	菱面体	在 $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}$ 与 $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}$ 处，即沿晶胞长对角线的点（用六角坐标系正放置时）	3

5-1-2 空间点阵类型的推导

表 5-1 概括了推导空间点阵类型的过程. 如前所述,空间点阵自动地具有对称中心,当 $n>2$ 时,还自动地具有铅垂镜面. 因此,空间点阵必须具有表 5-1 第 3 栏所列点群之一的对称性. 在多数情况下,在推导的过程中,我们只需要点阵的堆垛具有该类点群中对称性最低的点群的对称性就够了. 现将推导 14 种 Bravais 点阵(图 5-1)的某些细节介绍如下.

1. 对称性 1

1 次轴对与之垂直的平面点阵没有限制,故采用单胞为平行四边形的平面斜交点阵. 1 次轴对 $\boldsymbol{t}_3$ 也没有限制. 因此,与 1 次轴相应的点阵的初基单胞是任意的平行六面体,见图 5-1 中的点阵 aP.

2. 对称性 2

由图 2-5 可见,2 次轴要求的平面点阵仍为平行四边形平面点阵. 但 $\boldsymbol{t}_3$ 不再是任意的了,仅当各堆垛层的 2 次轴互相重合时,堆垛而成的三维点阵才具有对称性 2. 因此,$\boldsymbol{t}_3$ 只有四种可能:$0,0,z,\frac{1}{2},\frac{1}{2},z,\frac{1}{2},0,z$,和$0,\frac{1}{2},z$. 当 $\boldsymbol{t}_3=(0,0,z)$时得简单单斜点阵 mP. 当 $\boldsymbol{t}_3=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},z\right)$时得体心单斜点阵 mI, 因为,既然第 1 层点阵平面相对于第 0 层的位移 $\boldsymbol{t}_3=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},z\right)$, 则第 2 层相对于第 0 层的位移就是 $\boldsymbol{c}=(0,0,2z)$, 这里 $z=\frac{1}{2}$, $\boldsymbol{c}$ 垂直于平面点阵. 当 $\boldsymbol{t}_3=\left(0,\frac{1}{2},z\right)$ 时, 得到 A 心单斜点阵 mA, 但若重新选取基矢 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$(晶胞的这种新取法仍具有 2 次轴的对称性), 则 A 心单斜点阵变成了体心单斜点阵. 同理, B 心单斜点阵也可变换成体心单斜点阵. 反之, 体心单斜点阵也可变换成侧心(A 心或 B 心)单斜点阵.

因此,具有 2 次轴的对称性的空间点阵只有两种,即简单单斜与侧心单斜点阵, 它们的惯用晶胞见图 5-1 中的点阵 mP 与 mC.

3. 对称性 222

在此用 $mm2$ 对称性代替 222 较为方便, 这是因为在 § 2-3 已推导出具有 $mm2$(即 $2mm$)对称性的两种平面点阵中对称元素的配置. 先考虑简单矩形点阵, 见图 2-10, 具有 $mm2$ 对称性的轴的 x, y 坐标有 4 种: $0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0$; 和 $0,\frac{1}{2}$. 因此, 具有 $mm2$ 对称性的空间点阵的堆垛位移矢量 $\boldsymbol{t}_3$ 只有四种: $0,0,z,\frac{1}{2},\frac{1}{2},z,\frac{1}{2},0,z$和$0,\frac{1}{2},z$, 相应的空间点阵是简单正交 oP, 体心正交 oI, B 心正交 oB 以及 A 心正交 oA. 但后两者没有区别. 再考虑 c 心矩形点阵(图 2-9(b)). 这时具有 $mm2$ 对称性的轴的 x, y 坐标为 $0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0$, 相应的空间点阵是 C 心, C 心, 面心与面心正交点阵. 因

此，四种点阵类型，即简单正交（图 5-1 中的 oP），体心正交（图 5-1 中的 oI），侧心正交（图 5-1 中的 oC）和面心正交（图 5-1 中的 oF）都具有 $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ 对称性。

4. 对称性 4

具有对称性 4 的平面点阵是正方点阵。由图 2-6(b) 可见，可能的 t_3 是 0，0，z 与 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，z，分别堆垛成简单四方（图 5-1 中的 tP）与体心四方（图 5-1 中的 tI）点阵。显然这两种点阵自动地具有 $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ 对称性。

5. 对称性 3

由图 2-7 可知，具有对称性 3 的平面点阵是单胞为 120° 菱形的六角点阵，3 次轴过 0，0；$\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$ 和 $\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$ 点，对应于两种点阵：简单六角点阵（$t_3 = (001)$，见图 5-1 中的 hP）和菱面体点阵（图 5-1 中的 hR），后者对应于 $t_3 = \frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$，z 或 $\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$，z。绕 3 次轴转 180° 就使其中之一变成另一个，故它们同为一个点阵。

显然，菱面体点阵和简单六角点阵都自动地具有 $\bar{3}\frac{2}{m}$ 对称性。

6. 对称性 6

具有对称性 6 的平面点阵是单胞为 120° 菱形的六角点阵，且 6 次轴必须过 0，0 点（图 2-8），故 t_3 只可能有一种：$t_3 = 0, 0, z$，对应于简单六角点阵（图 5-1 中的 hP）。显然，简单六角点阵具有 $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ 对称性。

7. 对称性 23

最简单的方法是找出具有对称性 $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 的点阵，即先找出具有对称性 $4mm$ 的平面点阵（即正方点阵），再将其堆垛，堆垛时还要求适当选择 t_3 的 z 分量，使最终堆垛成的空间点阵有四支位于 $4mm$ 的铅垂面上的三次轴。注意，正方点阵具有两套不等价（不共轭）的铅垂镜面，它们互成 45° 角，其中之一套是 m_v，通过 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 轴；另一套则是对角镜面 m_d，通过 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ 或 $\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$，见图 5-2。因此，3 次轴相对于正方点阵也有两种不同的位置，即：(a) 位置：3 次轴在对角镜面 m_d 上；(b) 位置：3 次轴在铅垂镜面 m_v 上。此外，如讨论对称性 4 中已指出的，t_3 有两种可能的值：0，0，z 与 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，z。因此，总共有 4 种可能的组合：

3 次轴在 (a) 位置：

$t_3 = 0, 0, 1$，得简单立方点阵（图 5-1 中的 cP）；

$t_3 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$，得体心立方点阵（图 5-1 中的 cI）。

3 次轴在 (b) 位置:

$t_3 = 0, 0, z$, 不可能;

$t_3 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}$, 得面心立方点阵(图 5-1 中的 cF).

在最后一种情况下,若选 $\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{b}' = -\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}$, 则 $\boldsymbol{t}_3$ 在此新坐标系中的分量为 $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, 即表 5-1 第 5 栏所列之值.

以上的考虑发现了在对称性上各有特点的 14 种晶体学空间点阵,它们的名称和符号分别列于表 5-1 第 6 和第 7 栏,并示于图 5-1,叫做 14 种 Bravais 点阵. 晶体学家 Bravais 首先指出恰有 14 种点阵.

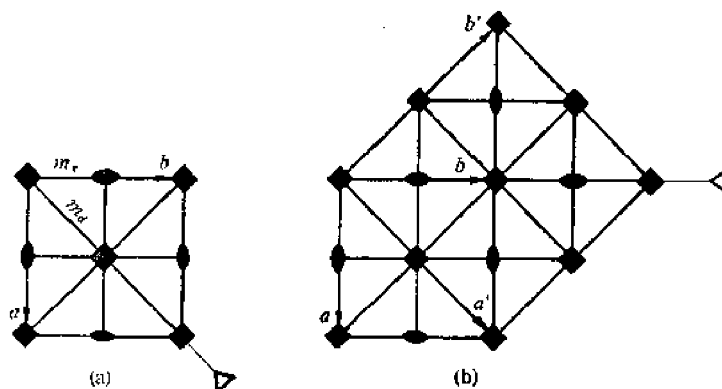


图 5-2 立方点群中 3 次轴相对于正方平面点阵的两种位置

§5-2 晶族,晶系, Bravais 系和晶体学中的坐标系[2,4,5]

5-2-1 晶族、晶系与 Bravais 系[2]

根据空间群属于何种晶体学点群,可将晶体分成 32 个晶类, 32 个晶类又可进一步归并成七个晶系,即三斜、单斜、正交、四方、三角、六角和立方晶系. 七个晶系的名称,各包含哪些晶类,属于该晶系的空间群的个数分别列在表 5-3 第 3, 4, 5 栏.

晶体学要研究原子在晶体中的几何排列及这种排列带来的各种效果. 为描述原子的几何排列,必须选择适当的坐标系. 原则上诚然可任意选一坐标系,但当取对称性较高的轴为坐标轴时问题较为简单,这样得到的单胞叫惯用晶胞. 惯用晶胞不一定是初基的. 表 5-3 中第 6, 7 栏列出了对应于每一晶系的惯用晶胞的形状(对单胞参数的限制)和待测的单胞参数.

有两点需要特别说明,一是单斜晶系,除让 $\boldsymbol{c}$ 为唯一性轴(平行于 2 次轴)的放置方法(见表 5-1)外,晶体学家们习惯于另一种晶胞选法,让 $\boldsymbol{b}$ 为唯一性轴(平行于 2 次轴),见图 5-1. 二是关于三角晶系. 三角晶系的晶体,即点群为 3, $\bar{3}$, 32, $3m$ 和 $\bar{3}m$ 的晶体,既可能属于菱面体点阵,如空间群为 $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$, $R3c$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}c$ 的 7 种晶体,也可能属于六角点阵,如空间群为 $P3$, $P\bar{3}$, $P312$, $P321$, $P31m$, …的 18 种晶体. 因此,在表 5-3 中,三角晶系的这两类点阵的晶体,分别采用菱面体坐标系与六角坐标系.

根据空间群属于何种 Bravais 点阵,可以将晶体分成 7 个 Bravais 系. 其中三斜、单

表 5-3　三维晶族、晶系、Bravais 系与惯用坐标系

1	2	3	4	5	6	7	8	9
晶族		晶系	晶类	空间群个数	惯用坐标系		Bravais 点阵	Bravais 系
名称	符号				对单胞参数的限制	待测参数		
三斜	a	三斜	$1, \bar{1}$	2	无	a, b, c α, β, γ	aP	三斜
单斜	m	单斜	$2, m, 2/m$	13	b 唯一性放置 $\alpha=\gamma=90°$	a, b, c β	mP $mS(mC, mA, mI)$	单斜
					c 唯一性放置 $\alpha=\beta=90°$	a, b, c γ	mP $mS(mA, mB, mI)$	
正交	o	正交	$222, mm2, mmm$	59	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, b, c	oP $oS(oC, oA, oB)$ oI oF	正交
四方	t	四方	$4, \bar{4}, 4/m$ $422, 4mm, \bar{4}2m$, $4/mmm$	68	$a=b$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, c	tP tI	四方
六角	h	三角	$3, \bar{3}$ $32, 3m, \bar{3}m$	7	菱面体坐标 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$	a, α	hR	菱面体
				18	六角坐标 $a=b$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	a, c	hP	六角
		六角	$6, \bar{6}, 6/m$ $622, 6mm, \bar{6}2m$, $6/mmm$	27				
立方	c	立方	$23, m\bar{3}$ $432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	36	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a	cP cI cF	立方

斜、正交、四方和立方 Bravais 系与相应的晶系完全相同，六角晶系的空间群都具有六角点阵，属于六角 Bravais 系。三角晶系的空间群中具有菱面体点阵的 7 个属于菱面体 Bravais 系，具有六角点阵的 18 个空间群则归并到六角 Bravais 系中。对应于各晶系的 Bravais 点阵类型列于表 5-3 第 8 栏。相应的 Bravais 系则列于表 5-3 第 9 栏。

如果把空间群分成晶族，要求同一晶类（即具有同样的点群）的空间群仅属于一个晶族，还要求同一 Bravais 点阵的晶体也仅属于一个晶族，那么就有六个晶族，其名称和符号分别列于表 5-3 第 1 和第 2 栏。三斜、单斜、正交、四方和立方晶族与相应的晶系、Bravais 系完全相同，而六角晶族则包括三角与六角两种晶系，同时也包括菱面体与六角两种 Bravais 系。

表 5-4 具体地列出了六角晶族的全部空间群，并指出如何将它们分成六角与三角晶系或六角与菱面体 Bravais 系。由表 5-3 和表 5-4 可见，晶系把空间群和晶体学点群分成 7 组，但不是把点阵类型分成组，因为六角点阵既可能属于三角晶系，也可能属于六角晶系；Bravais 系把空间群和点阵类型分成 7 组，但不是把晶体学点群分成组，因为点群为 3，$\bar{3}$，32，3m 和 $\bar{3}m$ 的晶体既可能属于菱面体 Bravais 系，也可能属于六角 Bravais

系；晶族则把空间群、晶体学点群和点阵类型三者分成六组.

表 5-4　六角晶族的空间群按晶系与 Bravais 系的划分

	晶类	六角 Bravais 系	菱面体 Bravais 系
六角晶系	$6/mmm$	$P6/mmm$, $P6/mcc$, $P6_3/mcm$, $P6_3/mmc$	
	$\bar{6}2m$	$P\bar{6}m2$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2m$, $P62c$	
	$6mm$	$P6mm$, $P6cc$, $P6_3cm$, $P6_3mc$	
	622	$P622$, $P6_122$, $P6_522$, $P6_222$, $P6_422$, $P6_322$	
	$6/m$	$P6/m$, $P6_3/m$	
	$\bar{6}$	$P\bar{6}$	
	6	$P6$, $P6_1$, $P6_5$, $P6_2$, $P6_4$, $P6_3$	
三角晶系	$3m$	$P\bar{3}1m$, $P31c$, $P3m1$, $P3c1$	$R3m$, $R3c$
	$3m$	$P3m1$, $P31m$, $P3c1$, $P31c$	$R3m$, $R3c$
	32	$P312$, $P321$, $P3_112$, $P3_121$, $P3_212$, $P3_221$	$R32$
	3	$P3$	$R3$
	3	$P3$, $P3_1$, $P3_2$	$R3$

5-2-2　六角坐标系与菱面体坐标系的关系[2]

表 5-3 中指出菱面体 Bravais 系的 7 个空间群的惯用坐标系是菱面体坐标系. 每个菱面体单胞内只含有一个阵点，是初基单胞. 为了便于绘图，菱面体 Bravais 系的空间群更多采用六角坐标系，见图 5-1 中 hR. 六角单胞是三重晶胞 [图 5-3(a)]，底面即图 2-7 中的 120° 菱形，$\mathbf{c}$ 垂直于此平面，有三层高，每晶胞内有三个阵点 [图 5-3(a) 中的 A, B 与 C]，位于晶胞的长体对角线上，即位于 0，0，0；$\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$，$\frac{1}{3}$；和 $\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$，$\frac{2}{3}$ 处. 菱面体晶胞 [图 5-3(b)] 的基矢为 5-1-2 节中的堆垛矢量 $\boldsymbol{t}_3$ 及与 $\boldsymbol{t}_3$ 相对于 3 次轴对称配置的另外两个矢量，这是初基单胞. 菱面体点阵的两种晶胞的关系见图 5-3(c)，图中 $\boldsymbol{a}_r$, $\boldsymbol{b}_r$, $\boldsymbol{c}_r$ 是菱面体晶胞的基矢，$\boldsymbol{a}_h$, $\boldsymbol{b}_h$, $\boldsymbol{c}_h$ 是正放置的六角坐标系的基矢，阵点 O

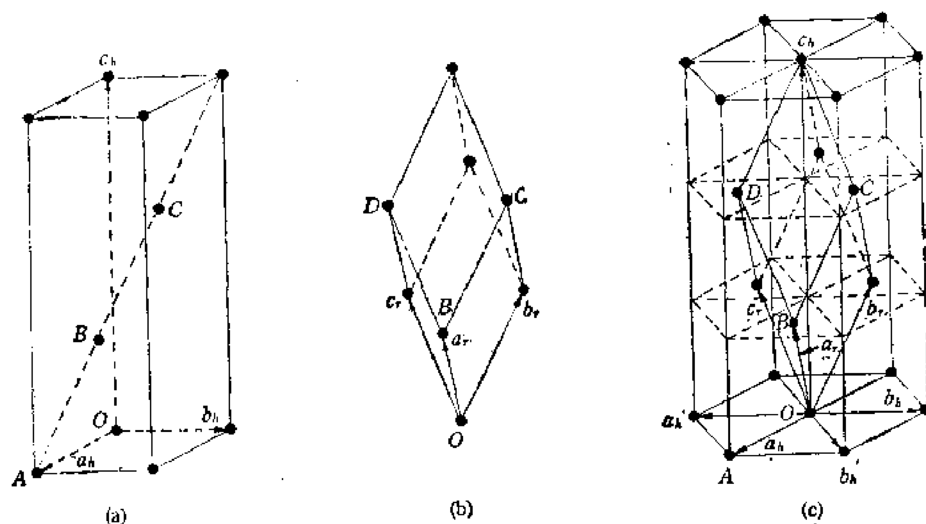


图 5-3　菱面体点阵的两种晶胞. (a) 三重晶胞; (b) 菱面体晶胞; (c) 两种晶胞的关系

位于 (0, 0, 0) 处，阵点 B 位于 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$ 处，阵点 C 位于 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$ 处。若取相对于 $\boldsymbol{a}_h$, $\boldsymbol{b}_h$, $\boldsymbol{c}_h$ 坐标系绕 $\boldsymbol{c}_h$ 轴顺时针旋转 180° 或 60° 的另外一种六角坐标系，即所谓的逆放置的六角坐标系 $\boldsymbol{a}'_h$, $\boldsymbol{b}'_h$, $\boldsymbol{c}'_h$，则阵点 O 和 B 分别位于 (0, 0, 0) 和 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$ 处，六角坐标系的晶胞内另一个阵点 D 位于 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$ 处。图 5-3 中的字母 O, A, B, C, D 分别标出各分图中相同的阵点。

图 5-3 所示菱面体坐标系的基矢 $\boldsymbol{a}_r$, $\boldsymbol{b}_r$, $\boldsymbol{c}_r$ 与正放置的六角坐标系的基矢 $\boldsymbol{a}_h$, $\boldsymbol{b}_h$, $\boldsymbol{c}_h$ 之间的关系可用矩阵乘法表示为

$$(\boldsymbol{a}_h, \boldsymbol{b}_h, \boldsymbol{c}_h) = (\boldsymbol{a}_r, \boldsymbol{b}_r, \boldsymbol{c}_r)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-1a}$$

和

$$(\boldsymbol{a}_r, \boldsymbol{b}_r, \boldsymbol{c}_r) = (\boldsymbol{a}_h, \boldsymbol{b}_h, \boldsymbol{c}_h)\begin{pmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \tag{5-2a}$$

由式 (5-1a) 可得

$$\begin{aligned} a_h^2 &= (\boldsymbol{a}_r - \boldsymbol{b}_r) \cdot (\boldsymbol{a}_r - \boldsymbol{b}_r) \\ &= 2a_r^2(1 - \cos\alpha_r) = 4a_r^2\sin^2(\alpha_r/2) \end{aligned}$$

故有

$$a_h = 2a_r \sin(\alpha_r/2) \tag{5-3}$$

类似地可得

$$c_h = a_r\sqrt{3}\sqrt{1 + 2\cos\alpha_r} \tag{5-4}$$

和

$$c_h/a_h = \sqrt{\frac{9}{4\sin^2(\alpha_r/2)} - 3} \tag{5-5}$$

用类似的方法由式 (5-2a) 可得

$$a_r = \frac{1}{3}\sqrt{3a_h^2 + c_h^2} \tag{5-6}$$

和

$$a_r^2\cos\alpha_r = \boldsymbol{b}_r \cdot \boldsymbol{c}_r = \frac{1}{9}\left(c_h^2 - \frac{3}{2}a_h^2\right)$$

由此可得

$$\cos\alpha_r = \frac{(c_h^2/a_h^2) - 3/2}{(c_h^2/a_h^2) + 3} \tag{5-7}$$

菱面体坐标系与逆放置的六角坐标系 $\boldsymbol{a}'_h$, $\boldsymbol{b}'_h$, $\boldsymbol{c}'_h$（较之正放置者绕 $\boldsymbol{c}_h$ 轴顺时针旋转 60°）间的关系则为

$$(\boldsymbol{a}'_h, \boldsymbol{b}'_h, \boldsymbol{c}'_h) = (\boldsymbol{a}_r, \boldsymbol{b}_r, \boldsymbol{c}_r)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-1b}$$

和

$$(\boldsymbol{a}_r, \boldsymbol{b}_r, \boldsymbol{c}_r) = (\boldsymbol{a}'_h, \boldsymbol{b}'_h, \boldsymbol{c}'_h)\begin{pmatrix} 1/3 & -2/3 & 1/3 \\ 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \tag{5-2b}$$

这时式(5-3)到(5-7)仍适用。

5-2-3 14种 Bravais 点阵的初基胞

对于有心的 Bravais 点阵，总可以找到适当的初基胞。初基胞的优点是每个单胞内只有一个阵点，是描述哈密顿算符（Hamiltonian）的全部平移不变性的最小单胞。对于研究振动的正则模式或能带论中的电子态等问题，用初基胞较为方便。因此，固体物理和固体化学工作者常采用初基胞。

当然，初基胞基矢 $\boldsymbol{a}'$, $\boldsymbol{b}'$, $\boldsymbol{c}'$ 的选法不是唯一的。习惯的取法是：对面心点阵（F）为

$$(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \tag{5-8}$$

和

$$(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{5-9}$$

对体心点阵（I）为

$$(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \tag{5-10}$$

和

$$(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{5-11}$$

对 C 心点阵为

$$(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-12}$$

和

$$(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-13}$$

5-2-4 约化胞简介[2,3]

对应于一种点阵，初基胞的选法无穷多. 例如，图 5-4 所示斜交平面点阵，既可以选 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{b}_1$ 作为初基胞的基矢，也可选 $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{b}_2$ 或 $\boldsymbol{a}_3$, $\boldsymbol{b}_3$ 或 $\boldsymbol{a}_4$, $\boldsymbol{b}_4$ 作为初基胞的基矢. 三维单胞的形状的基本参数是单胞的三个边长 a, b, c 和三对基矢间的夹角 α, β, γ, 总共六个参数. 它们可以用列成矩阵的六个基矢标量积

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} \end{pmatrix} \qquad (5\text{-}14)$$

来代替.

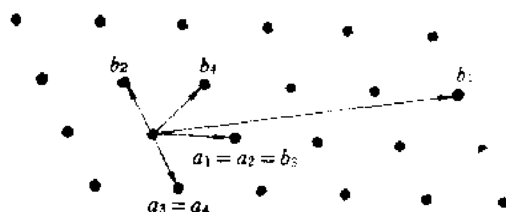


图 5-4 平面约化胞及约化方法

如果我们适当地规定一些条件，例如：令基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 的向指顺序遵循右手规则，取最短的点阵矢量作为 $\boldsymbol{a}$，与 $\boldsymbol{a}$ 不共线的最短的点阵矢量作为 $\boldsymbol{b}$，不在 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 面上的最短的点阵矢量作为 $\boldsymbol{c}$，此外还对三个约化基矢间的夹角关系作出适当的规定，这样选出的初基胞称为约化胞，它的选法是唯一的. 关于约化胞的条件的解析表达式及其几何意义详见参考文献 [2] 和 [3]. 根据这些约化条件，总共有 44 种约化胞，它们与 14 种 Bravais 点阵的对应关系及两者的基矢间的关系详见文献 [2] 和 [3].

当用 X 射线衍射或用倾动晶体选区电子衍射方法[3] 实验测定了某种相的某种初基胞之后，我们可以首先对这初基胞进行约化，求出它的约化胞的类型. 例如，如果初次测定的初基胞的基矢为图 5-4 中的 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{b}_1$，我们就可按下式将其约化，即

$$(\boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{c}) \begin{pmatrix} 1 & -4 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (5\text{-}15a)$$

这样得到的 $\boldsymbol{b}_2$ 短于 $\boldsymbol{b}_1$，而且还短于 $\boldsymbol{a}_2$，为此再次约化，即将 $\boldsymbol{a}_2$ 与 $\boldsymbol{b}_2$ 交换：

$$(\boldsymbol{a}_3, \boldsymbol{b}_3, \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{c}) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (5\text{-}15b)$$

如此继续下去，直到满足约化条件得到约化胞为止. 然后就可根据约化胞的矩阵式 (5-14) 中各矩阵元之间的特征关系判断它属于哪一种约化胞并进而判断它属于哪一种 Bravais 点阵. 上述约化方法和步骤已编成计算机程序自动进行，详见参考文献 [3].

由 5-2-2 节到 5-2-4 节的叙述可知，晶体学的工作中经常需要对单胞基矢进行变换，见式 (5-1), (5-2), (5-8) 到 (5-13), (5-15). 此外，国际晶体学表 A 卷[2] 第 76—79 页还列举了许多在晶体学中经常出现的基矢变换矩阵. 正点阵的基矢变换之后，倒易点阵基矢、点阵方向指数、坐标、点阵平面指数、单胞和倒易单胞体积、度量张量以及对称操作矩阵等等，都会相应发生变化，这些内容留待 § 5-4 详细讨论.

§ 5-3 倒易点阵

在晶体中，物质的三维周期性分布可以概括地用点阵的平移对称来描述，因此这种点

阵也称为晶体点阵，而在与倒易点阵相提并论的时候，又常称为正点阵．正点阵与倒易点阵是一对矛盾的统一体，它们互为倒易而共存，详见 5-3-1 与 5-3-2 节．

研究倒易点阵的意义如下：

（1）利用倒易点阵的概念可以比较方便地导出晶体几何学中各种重要关系式．

（2）利用倒易点阵可以方便而形象地表示晶体的衍射几何学．例如，单晶的电子衍射图相当于一个二维倒易点阵平面的投影，每一个衍射斑点与一个倒易阵点对应．因此，倒易点阵已经成为晶体衍射工作中不可缺少的分析工具．

（3）倒易矢量也可以理解为波矢 $\boldsymbol{k}$．通常用波矢来描述电子在晶体中的运动状态或晶格的振动状态．

由倒易点阵基矢所张的空间称为倒易空间，可理解为状态空间（$\boldsymbol{k}$ 空间）．在第十二章再详细讨论由于正空间的对称性（晶体的对称性）而导致的倒易空间的对称性及其在晶体结构分析工作中的应用．本节则着重介绍倒易点阵的定义，倒易点阵与正点阵的倒易关系，度量张量，多维点阵的倒易点阵的定义，倒易点阵单胞参数的计算公式以及倒易点阵概念在晶体几何学中的应用．

5-3-1 倒易点阵的定义

定义正点阵与倒易点阵基矢间的关系是

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{V}$$
$$\boldsymbol{b}^* = \frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{V} \qquad (5\text{-}16)$$
$$\boldsymbol{c}^* = \frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{V}$$

其中 V 是正点阵单胞的体积．倒易基矢 $\boldsymbol{a}^*$ 在正点阵单胞基矢 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 构成的平面的法线方向，它的长度等于这个平面族的面间距的倒数．同理，$\boldsymbol{b}^*$ 与 $\boldsymbol{c}$, $\boldsymbol{a}$ 构成的平面正交；$\boldsymbol{c}^*$ 与 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 构成的平面正交．它们的长度也分别等于这两个平面族的面间距的倒数．

正点阵单胞的体积 V 等于 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 的三重标量积（又称混合积）：

$$V = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c} = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a} = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}$$
$$= \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \qquad (5\text{-}17)$$

式中 a_x, a_y, a_z 是矢量 $\boldsymbol{a}$ 在某直角坐标系中的三个分量，等等．

由倒易基矢 $\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$, $\boldsymbol{c}^*$ 组成的倒易矢量是

$$\boldsymbol{r}^*_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \qquad (5\text{-}18)$$

它的端点是 hkl 倒易阵点，如 h, k, l 取遍所有整数值，即构成一个无穷尽的倒易点阵，象在正空间中

$$\boldsymbol{r}_{uvw} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$$

的端点处的阵点构成一个正点阵一样．

5-3-2　倒易点阵与正点阵的倒易关系

这一关系分三部分说明如下：

(1) 分别以 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 点乘式 (5-16) 等号两边就得到

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^*=\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^*=\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^*=1$$

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}^*=\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^*=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}^*=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}=0 \qquad (5\text{-}19\text{a})$$

反之，从式 (5-19a) 出发可以证明式 (5-16)。这是因为，式 (5-19a) 要求 $\boldsymbol{a}^*$ 与 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 都垂直，故 $\boldsymbol{a}^*$ 平行于 $\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}$。设比例系数为 k，我们有

$$\boldsymbol{a}^*=k\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}$$

按式 (5-19a)，左边点乘 $\boldsymbol{a}$ 应等于 1。故有

$$1=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^*=k\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}=kV$$

即 $k=\dfrac{1}{V}$，或

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{V}$$

同理可得式 (5-16) 中其它各式。

因此，式 (5-19a) 与 (5-16) 是等价的，两者都可作为倒易点阵基矢的定义。

式 (5-19a) 也可写成矩阵的形式 ($\boldsymbol{I}$ 为单位矩阵)，即

$$\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}^*\\ \boldsymbol{b}^*\\ \boldsymbol{c}^*\end{pmatrix}(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})=\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}=\boldsymbol{I} \qquad (5\text{-}19\text{b})$$

或

$$\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{pmatrix}(\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*)=\boldsymbol{I} \qquad (5\text{-}19\text{c})$$

式 (5-19) 表明，正点阵的单胞基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 与倒易点阵的单胞基矢 $\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$, $\boldsymbol{c}^*$ 间具有倒易关系，倒易点阵的倒易点阵即为正点阵。

(2) 倒易点阵与正点阵之间最重要的关系可表述如下：倒易点阵矢量 $\boldsymbol{r}^*_{hkl}$ [式 (5-18)] 在方向上与正点阵中的 (hkl) 点阵平面垂直，在数值上为正点阵 (hkl) 面族的面间距 d_{hkl} 的倒数，即

$$r^*_{hkl}=\frac{1}{d_{hkl}} \qquad (5\text{-}20\text{a})$$

这一定理可证明如下：

设一族点阵平面把正点阵基矢 $\boldsymbol{a}$ 分成 h 段，把 $\boldsymbol{b}$ 分成 k 段，把 $\boldsymbol{c}$ 分成 l 段，则称此面族为 (hkl) 点阵平面族，(hkl) 为该面的 Miller 指数，这平面族中最靠近原点但不通过

原点的那张平面（参看图 5-5）截在 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 轴的 A, B 和 C 点．如上所述，我们有

$$OA = \frac{\boldsymbol{a}}{h}$$

$$OB = \frac{\boldsymbol{b}}{k}$$

$$OC = \frac{\boldsymbol{c}}{l}$$

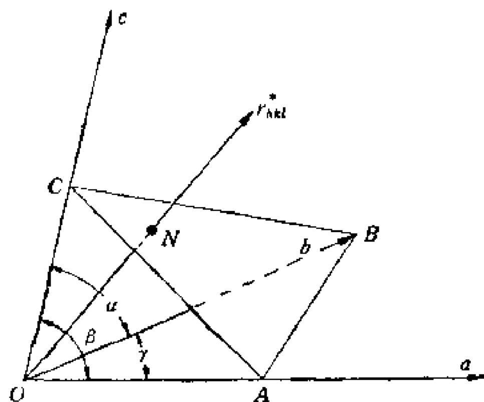


图 5-5　点阵平面 (hkl) 与倒易矢量 r^*_{hkl} 正交，且 $r^*_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$

为要证明 $\boldsymbol{r}^*_{hkl}$ 与 (hkl) 面族正交，只需证明 $\boldsymbol{r}^*_{hkl}$ 垂直于这一张 (hkl) 面上的两个方向（例如 $\boldsymbol{AB}$ 和 $\boldsymbol{AC}$）即可．这是显然的，因为由式 (5-19) 有

$$\boldsymbol{r}^*_{hkl} \cdot \boldsymbol{AB} = (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{b}}{k} - \frac{\boldsymbol{a}}{h}\right) = 0$$

同理

$$\boldsymbol{r}^*_{hkl} \cdot \boldsymbol{AC} = 0$$

现在证明定理的第二部分．由图 5-5 可见，

$$d_{hkl} = ON = \boldsymbol{OA} \cdot \frac{\boldsymbol{r}^*_{hkl}}{r^*_{hkl}} = \frac{\boldsymbol{a}}{h} \cdot \frac{h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*}{r^*_{hkl}}$$

$$= \frac{1}{r^*_{hkl}} \tag{5-20b}$$

因此，我们可以用倒易点阵中的 hkl 阵点代表正点阵中的 (hkl) 面族．

由于倒易点阵的倒易点阵是正点阵，我们也可以用正点阵中的 $u\,v\,w$ 阵点代表倒易点阵中的 $(uvw)^*$ 平面族，即正点阵中的点阵矢量 $\boldsymbol{r}_{uvw}$（或 $[uvw]$ 矢量）在方向上与倒易点阵中的 $(uvw)^*$ 倒易点阵平面正交，在数值上为 $(uvw)^*$ 倒易点阵平面族的面间距 d^*_{uvw} 的倒数，即

$$d^*_{uvw} = \frac{1}{r_{uvw}} \tag{5-21}$$

(3) 正点阵的单胞体积 V 与倒易点阵的单胞体积 V^* 之间也有倒易关系．在有关线性代数的书[6]中指出了，行列式与它的转置行列式相等，即

$$\begin{vmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_x & B_x & C_x \\ A_y & B_y & C_y \\ A_z & B_z & C_z \end{vmatrix}$$

而且矩阵 M_1 与 M_2 的乘积的行列式 $|M_1M_2|$ 等于 M_1 与 M_2 的行列式 $|M_1|$ 与 $|M_2|$ 的乘积，即

$$|M_1M_2| = |M_1| \cdot |M_2|$$

设矢量 $\boldsymbol{A}$ 在某直角坐标系中的三个分量是 A_x, A_y, A_z，等等，则有

$$(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=\begin{vmatrix}a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\\ c_x & c_y & c_z\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}A_x & A_y & A_z\\ B_x & B_y & B_z\\ C_x & C_y & C_z\end{vmatrix}$$

$$=\left|\begin{pmatrix}a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\\ c_x & c_y & c_z\end{pmatrix}\right|\cdot\left|\begin{pmatrix}A_x & B_x & C_x\\ A_y & B_y & C_y\\ A_z & B_z & C_z\end{pmatrix}\right|$$

$$=\left|\begin{pmatrix}a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\\ c_x & c_y & c_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A_x & B_x & C_x\\ A_y & B_y & C_y\\ A_z & B_z & C_z\end{pmatrix}\right|$$

$$=\begin{vmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{A} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{B} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{A} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{B} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{C}\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{A} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{B} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{C}\end{vmatrix} \tag{5-22}$$

由式(5-22)和式(5-19)显然有

$$VV^*=(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})(\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*\times\boldsymbol{c}^*)=\begin{vmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}^*\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^*\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^*\end{vmatrix}=1 \tag{5-23}$$

利用式(5-22)还可得正点阵单胞体积V的表达式如下:

$$V^2=[(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})]=\begin{vmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}\end{vmatrix}$$

展开得

$$V=abc(1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma)^{\frac{1}{2}} \tag{5-24}$$

式中α, β, γ分别是基矢$\boldsymbol{b}$与$\boldsymbol{c}$, $\boldsymbol{c}$与$\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{a}$与$\boldsymbol{b}$之间的夹角.

5-3-3 度量张量[1,3]

度量张量在晶体几何关系的计算中用处很大,表示为点阵基矢标量积矩阵:

$$\boldsymbol{G}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{pmatrix}(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})=\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta\\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha\\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2\end{pmatrix} \tag{5-25}$$

由此可计算出度量张量$\boldsymbol{G}$的逆矩阵$\boldsymbol{G}^{-1}$,称为倒易度量张量,其表达式为

$$G^{-1} = \frac{a^2b^2c^2}{V^2}\begin{pmatrix} \dfrac{\sin^2\alpha}{a^2} & \dfrac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{ab} & \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{ac} \\ \dfrac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{ab} & \dfrac{\sin^2\beta}{b^2} & \dfrac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{bc} \\ \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{ac} & \dfrac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{bc} & \dfrac{\sin^2\gamma}{c^2} \end{pmatrix} \tag{5-26}$$

以上式(5-25)和(5-26)是在三斜坐标系中度量张量 G 和倒易度量张量 G^{-1} 的一般的表达式．在其它坐标系中表达式可得到不同程度的简化，见表 5-5.

表 5-5　六个 Bravais 系中的矩阵 G 和 G^{-1}

Bravais 系	G	G^{-1}
单斜	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & ac\cos\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac\cos\beta & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2\sin^2\beta} & 0 & \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} & 0 & \frac{1}{c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$
菱面体	$\begin{pmatrix} a^2 & a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2 & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha & a^2 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{a^2B}\begin{pmatrix} \sin^2\alpha & \cos^2\alpha - \cos\alpha & \cos^2\alpha - \cos\alpha \\ \cos^2\alpha - \cos\alpha & \sin^2\alpha & \cos^2\alpha - \cos\alpha \\ \cos^2\alpha - \cos\alpha & \cos^2\alpha - \cos\alpha & \sin^2\alpha \end{pmatrix}$ $B = \sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha$
正交	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
四方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
六角	$\begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
立方系	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{pmatrix}$

作出 (3×1) 矩阵

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{A} \\ \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{C} \end{pmatrix} = \boldsymbol{G}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix}$$

右乘 $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ 可得

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{A} \\ \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{C} \end{pmatrix} (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) = \boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{G} = \boldsymbol{I}$$

与式 (5-19b) 对比可知

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} = \boldsymbol{G}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix} \tag{5-27}$$

用 $(\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*)$ 右乘式 (5-27) 并注意式 (5-19c) 可知,倒易点阵的度量张量

$$\boldsymbol{G}^* = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} (\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{c}^* \\ \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{c}^* \\ \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} \tag{5-28}$$

与正点阵的度量张量的逆矩阵 $\boldsymbol{G}^{-1}$ 相等,即

$$\boldsymbol{G}^* = \boldsymbol{G}^{-1} \tag{5-29}$$

这也是倒易点阵与正点阵的倒易关系之一。

以上我们证明了从倒易点阵基矢的定义式 (5-19) 可以得到式(5-27). 反之,如果我们由式(5-27)出发,右乘 $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$, 立即可得 (5-19) 式. 因此,式(5-27)也可作为倒易点阵基矢的定义,而且这一定义可以推广到维数更高的空间中去.

5-3-4 晶体几何学中的计算公式

晶体几何学中除需要计算单胞体积(见式 (5-24)) 外,还经常需要由正点阵的单胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 计算倒易点阵单胞参数 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$; 计算 (hkl) 点阵平面的间距和 $(h_1k_1l_1)$ 面与 $(h_2k_2l_2)$ 面间的夹角 φ; 计算 $[uvw]$ 点阵矢量的长度和 $[u_1v_1w_1]$ 与 $[u_2v_2w_2]$ 两方向间的夹角 ρ. 所有这些公式都可用度量张量推导.

首先,由式(5-26),(5-28)和(5-29)可得

$$a^* = \sqrt{\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{a}^*} = \frac{bc \sin\alpha}{V} \tag{5-30a}$$

$$b^* = \frac{ca \sin\beta}{V} \tag{5-30b}$$

$$c^* = \frac{ab \sin\gamma}{V} \tag{5-30c}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{c}^*}{b^* c^*} = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma} \tag{5-30d}$$

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha} \tag{5-30e}$$

表 5·6　倒易点阵单胞的基本参数

Bravais 系	单　斜	正　交	六　角	菱面体	四　方	立　方
正点阵单胞参数	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° < \beta$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	$a = b = c$ $90° \neq \alpha = \beta = \gamma < 120°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
正点阵单胞体积	$abc\sin\beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$	$a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$	a^2c	a^3
倒易点阵单胞参数						
a^*	$\frac{1}{a\sin\beta}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
b^*	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
c^*	$\frac{1}{c\sin\beta}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
α^*	$90°$	$90°$	$90°$	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	$90°$	$90°$
β^*	$180° - \beta$	$90°$	$90°$	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	$90°$	$90°$
γ^*	$90°$	$90°$	$60°$	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	$90°$	$90°$
特征	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \gamma^* = 90° > \beta^*$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90°$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = 90°$ $\gamma^* = 60°$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* \neq 90°$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90°$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90°$

表 5-7　点阵平面间距，点阵平面夹角，点阵矢量长度和点阵矢量夹角的计算公式

坐标系	倒易矢量长度 r^* 和点阵平面间距 d	点阵平面夹角 ϕ	点阵矢量长度 r	点阵矢量夹角 ρ
立方	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}(h^2+k^2+l^2)$	$\cos\phi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{a^2r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2+v^2+w^2)$	$\cos\rho=\frac{a^2(u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2)}{r_1r_2}$
四方	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}(h^2+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$	$\cos\phi=\frac{(h_1h_2+k_1k_2)/a^2+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2+v^2)+c^2w^2$	$\cos\rho=\frac{a^2(u_1u_2+v_1v_2)+c^2w_1w_2}{r_1r_2}$
正交	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$	$\cos\phi=\frac{h_1h_2/a^2+k_1k_2/b^2+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$	$\cos\rho=\frac{a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2}{r_1r_2}$
六角	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$	$\cos\phi=\frac{\frac{4}{3a^2}\left[h_1h_2+k_1k_2+\frac{1}{2}(h_1k_2+k_1h_2)\right]+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2-uv+v^2)+c^2w^2$	$\cos\rho=\frac{B}{r_1r_2}$，$B=a^2(u_1u_2+v_1v_2)-\frac{a^2}{2}(u_1v_2+v_1u_2)+c^2w_1w_2$
单斜（b 唯一坐轴）	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}\frac{h^2}{\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$	$\cos\phi=\frac{\frac{h_1h_2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k_1k_2}{b^2}+\frac{l_1l_2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{(l_1h_2+h_1l_2)\cos\beta}{ac\sin\beta}}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2+2acuw\cos\beta$	$\cos\rho=\frac{C}{r_1r_2}$，$C=a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2+ac(w_1u_2+u_1w_2)\cos\beta$
三斜	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{V^2}[h^2b^2c^2\sin^2\alpha+k^2a^2c^2\sin^2\beta+l^2a^2b^2\sin^2\gamma+2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+2lhab^2c(\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta)]$ $V^2=a^2b^2c^2(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$	$\cos\phi=\frac{A/V^2}{r_1^*r_2^*}$ $A=h_1h_2b^2c^2\sin^2\alpha+k_1k_2a^2c^2\sin^2\beta+l_1l_2a^2b^2\sin^2\gamma+abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)(k_1h_2+h_1k_2)+ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)(h_1l_2+l_1h_2)+a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)(k_1l_2+l_1k_2)$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2+2bcvw\cos\alpha+2cawu\cos\beta+2abuv\cos\gamma$	$\cos\rho=\frac{D}{r_1r_2}$ $D=a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2+bc(v_1w_2+w_1v_2)\cos\alpha+ca(w_1u_2+u_1w_2)\cos\beta+ab(u_1v_2+v_1u_2)\cos\gamma$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \tag{5-30f}$$

把上式中无 * 号的量加上 * 号变成倒易点阵单胞参数，把原有的 * 号去掉变成正点阵单胞参数，就得到由倒易点阵单胞参数计算正点阵单胞参数的公式。式(5-30)是三斜坐标系中的普遍公式。在其它坐标系中公式会简化，见表 5-6。由表 5-6 中所列倒易点阵单胞参数的特征可以看出，倒易点阵与相应的正点阵属于同一 Bravais 系。

(hkl) 点阵平面间距 d_{hkl} 是倒易矢量 $\boldsymbol{r}^*_{hkl}$ 的长度的倒数，故有

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \boldsymbol{r}^*_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}^*_{hkl} = (h,k,l)\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}^*\\\boldsymbol{b}^*\\\boldsymbol{c}^*\end{pmatrix}(\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*)\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix}$$

$$= (h,k,l)\mathbf{G}^*\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix} = (h,k,l)\mathbf{G}^{-1}\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix} \tag{5-31}$$

$(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 两点阵平面间的夹角 φ 就是相应的两倒易矢 $\boldsymbol{r}^*_{h_1k_1l_1}$ 与 $\boldsymbol{r}^*_{h_2k_2l_2}$ 之间的夹角 φ。利用倒易度量张量容易得到

$$\cos\varphi = \frac{1}{r^*_{h_1k_1l_1}\cdot r^*_{h_2k_2l_2}}(h_1,k_1,l_1)\mathbf{G}^{-1}\begin{pmatrix}h_2\\k_2\\l_2\end{pmatrix} \tag{5-32}$$

类似地，正点阵矢量 $\boldsymbol{r}_{uvw}$ 的长度可用度量张量表示为

$$r^2_{uvw} = (u,v,w)\,\mathbf{G}\begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix} \tag{5-33}$$

而 $\boldsymbol{r}_{u_1v_1w_1}$ 与 $\boldsymbol{r}_{u_2v_2w_2}$ 之间的夹角 ρ 则可按下式计算：

$$\cos\rho = \frac{1}{r_{u_1v_1w_1}\cdot r_{u_2v_2w_2}}(u_1,v_1,w_1)\mathbf{G}\begin{pmatrix}u_2\\v_2\\w_2\end{pmatrix} \tag{5-34}$$

上述关系对各坐标系的具体表达式见表 5-7。除三斜坐标系外均显著简化。

§5-4 坐标变换[2]

5-4-1 引言

晶体学中的坐标变换有两方面的意义：

(1) 描述对称操作。主动对称操作是保持坐标系不变，把点 X 的坐标或位矢 $\boldsymbol{r}$ 的分量加以变换，使之由 $\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$ 变换成 $\begin{pmatrix}\tilde{x}\\\tilde{y}\\\tilde{z}\end{pmatrix}$：

$$\begin{pmatrix}\tilde{x}\\\tilde{y}\\\tilde{z}\end{pmatrix} = \boldsymbol{W}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix} + \boldsymbol{w} \tag{5-35a}$$

式中 $\boldsymbol{W}$ 与 $\boldsymbol{w}=\begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix}$ 分别是对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 的点操作部分与平移矢量.式(5-35a)也可用增广矩阵表示如下:

$$\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \\ 1 \end{pmatrix} = \mathscr{W} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} \tag{5-35b}$$

这里 $\mathscr{W}$ 是用 (4×4) 的增广矩阵表示的对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$, 即

$$\mathscr{W} = \left(\begin{array}{c:c} \boldsymbol{W} & \boldsymbol{w} \\ \hdashline 0 & 1 \end{array}\right) \tag{5-36}$$

对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 的逆操作 $(\boldsymbol{W}^{-1}, -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w})$ 的 (4×4) 增广矩阵恰是式(5-36)所示矩阵 $\mathscr{W}$ 的逆矩阵:

$$\mathscr{W}^{-1} = \left(\begin{array}{c:c} \boldsymbol{W}^{-1} & -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w} \\ \hdashline 0 & 1 \end{array}\right) \tag{5-37}$$

对称操作可表示为一种坐标变换. 主动点对称操作 $\boldsymbol{W}$ 可理解为点 X 或位矢 $\boldsymbol{r}$ 不动,但对坐标系施以 $\boldsymbol{W}^{-1}$ 操作;而将空间中的点 X 施以平移操作 $\boldsymbol{w}$,则可理解为点 X 不动,但坐标系平移 $(-\boldsymbol{w})$. 一般地, 对空间中的点施以复合对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$,就可理解为对坐标系施以它的逆操作 $(\boldsymbol{W}^{-1}, -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w})$. 这种坐标变换保持坐标基矢的长度和基矢间的夹角不变,仅将它们施以旋转、倒反、平移等操作或它们的组合. 换句话说,与点对称操作等效的坐标变换是正交变换[6]. 而且作为晶体的对称操作,旋转的轴次也仅限于 1,2,3,4,6 次共五种. 本书第一章已就对称操作进行了详细的讨论,本节不再重复.

(2) 坐标系和单胞变换,保持晶体不动. 坐标系的一般变换由线性变换和原点移动这两部分组成.

线性变换是指坐标系或单胞的基矢的方向和长度发生改变, 由 $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ 变成 $(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')$, 即

$$(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\boldsymbol{P} \tag{5-38}$$

式中 $\boldsymbol{P}=\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix}$ 是单胞变换矩阵. 由于选择单胞的方式很多,经常需要讨论单胞基矢不同选取之间的关系. 最常用的单胞有惯用晶胞(图 5-1)、初基胞、约化胞等. 对菱面体 Bravais 系的晶体,可选用菱面体坐标系或六角坐标系. 此外,在X射线衍射和电子衍射分析、电子显微学、晶体物理、晶体缺陷的某些工作中,需要知道晶体本身的坐标系与某仪器坐标系之间的关系(§6-3 举了一个这方面的例子). 式(5-38)所示坐标变换包括了与点对称操作等效的坐标变换,但更一般些,对变换矩阵 $\boldsymbol{P}$ 无任何限制, 基矢的长度可以改变, 基矢间的夹角也可以改变. 在 5-4-2 节中将要详细地讨论坐标系或单胞的基矢按式(5-38)由 $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ 变成了 $(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')$ 之后,倒易点阵的基矢、正点阵方向指

数、坐标、倒易点阵矢量的坐标(即点阵平面指数)、单胞和倒易单胞的体积、度量张量和倒易度量张量、以及对称操作矩阵等等是如何变化的。

坐标系的更一般的变换由式(5-38)所示基矢变换(线性变换) $\boldsymbol{P}$ 和原点位移 $\boldsymbol{p}$ 两部分组成，记为 $(\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p})$，称为仿射变换，见图5-6，这里 $\boldsymbol{p}$ 是新基矢 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 的原点 O' 相对于老基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 的原点 O 的位移，$\boldsymbol{p}$ 在老坐标系中的分量是 p_1, p_2, p_3:

$$\boldsymbol{p} = p_1\boldsymbol{a} + p_2\boldsymbol{b} + p_3\boldsymbol{c}$$

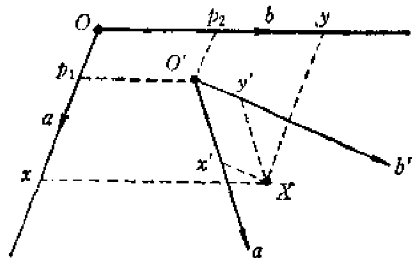


图5-6 仿射变换示意图[2]，基矢由 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ 变成 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}'$，原点由 O 移到 O'，位移矢量 $\boldsymbol{p}$ 的分量为 p_1 和 p_2。这种变换使点 X 的坐标由 x, y 变成 x', y'

上述仿射变换 $(\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p})$ 的逆变换是 $(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q})$，即

$$(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')\boldsymbol{Q} \tag{5-39}$$

且基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 的原点 O 相对于基矢 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 的原点 O' 的位移为 $\boldsymbol{q}$，$\boldsymbol{q}$ 在 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 坐标系中的分量为 q_1, q_2, q_3:

$$\boldsymbol{q} = q_1\boldsymbol{a}' + q_2\boldsymbol{b}' + q_3\boldsymbol{c}'$$

把式(5-38)右乘 $\boldsymbol{P}^{-1}$ 并与式(5-39)比较显见

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{P}^{-1} \tag{5-40a}$$

而矢量 $\boldsymbol{q}$ 应为矢量 $\boldsymbol{p}$ 的负矢量。由5-4-2节的式(5-44a)可知，矢量 $\boldsymbol{p}$ 在 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 坐标系中的分量应为 $\boldsymbol{p}$ 在 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 坐标系中的分量 p_1, p_2, p_3 经矩阵 $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{P}^{-1}$ 变换而得，因此有

$$\boldsymbol{q} = -\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p} \tag{5-40b}$$

即

$$(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q}) = (\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p})^{-1} = (\boldsymbol{P}^{-1}, -\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p}) \tag{5-40c}$$

类似于对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 可表示为 (4×4) 增广矩阵 $\mathscr{W}$ (见式(5-36))，坐标变换 $(\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p})$ 及其逆变换 $(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q})$ 也可表示为 (4×4) 的增广矩阵 $\mathscr{P}$ 和 $\mathscr{Q}$，且二者互为逆矩阵:

$$\mathscr{Q} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{Q} & \boldsymbol{q} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathscr{P}^{-1} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{P}^{-1} & -\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-4'}$$

$$\mathscr{P} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{P} & \boldsymbol{p} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathscr{Q}^{-1} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{Q}^{-1} & -\boldsymbol{Q}^{-1}\boldsymbol{q} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-42}$$

基矢的平移不会影响倒易点阵基矢和正点阵方向指数，因而不会影响点阵平面指数、单胞体积和度量张量，但会影响坐标和对称操作矩阵，这些是5-4-3节中讨论的重点。

最后在5-4-4与5-4-5节各举一个例子说明坐标变换在晶体学中的应用。

5-4-2 线性变换

设两套基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 之间的关系是

$$(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\boldsymbol{P} \tag{5-38}$$

和

$$(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')\boldsymbol{Q} \tag{5-39}$$

把式(5-39)代入式(5-38)可知这里的单胞变换矩阵 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{Q}$ 互为逆矩阵，即

$$Q = P^{-1} \tag{5-40a}$$

现在探索这两套坐标系中下列各项之间的关系。

1. 倒易点阵基矢

两套坐标系中倒易点阵基矢 $\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*$ 和 $\boldsymbol{a}^{*'}, \boldsymbol{b}^{*'}, \boldsymbol{c}^{*'}$ 分别都按式 (5-19) 由正空间基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 求出，即

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) = I \tag{5-19b}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^{*'} \\ \boldsymbol{b}^{*'} \\ \boldsymbol{c}^{*'} \end{pmatrix} (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = I \tag{5-19d}$$

式 (5-19b) 左乘 Q，右乘 $P = Q^{-1}$，并注意式 (5-38) 可得

$$Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = I$$

这等式与式 (5-19d) 对比可知

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^{*'} \\ \boldsymbol{b}^{*'} \\ \boldsymbol{c}^{*'} \end{pmatrix} = Q\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} \tag{5-43a}$$

把这式子左乘 $P = Q^{-1}$ 后立即有

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} = P\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^{*'} \\ \boldsymbol{b}^{*'} \\ \boldsymbol{c}^{*'} \end{pmatrix} \tag{5-43b}$$

比较式 (5-43) 与式 (5-38) 和 (5-39) 可知，若正空间基矢用 (1×3) 列矩阵表示，倒空间基矢用 (3×1) 行矩阵表示，则两者的变换矩阵互为逆矩阵。

2. 正空间的点 X 的坐标 x, y, z 和正空间方向指数 $[uvw]$

对于式 (5-38) 与 (5-39) 表示的线性变换，坐标原点没有移动，空间某点 X 的位矢 $\boldsymbol{r}$ 也不变，只不过 $\boldsymbol{r}$ 在两套坐标系中的分量不一样，即

$$(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

把式 (5-39) 代入等号左边立即得到

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = Q\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{5-44a}$$

进而有

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = P\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \tag{5-44b}$$

当 r 为点阵矢量时，其分量就是方向指数 $[uvw]$，因而有

$$\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = Q\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \tag{5-45a}$$

和

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = P\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} \tag{5-45b}$$

把式 (5-45) 与式 (5-43) 对比可知，正点阵方向指数 $[uvw]$ 与倒易点阵基矢 a^*，b^*，c^* 变换的方式一样。

3. 点阵平面指数（Miller 指数）(h, k, l)

倒易点阵矢量 r^* 本身不因基矢变换而变，但 r^* 在两套坐标系中的分量，即点阵平面指数 (hkl) 和 $(h'k'l')$ 不一样：

$$(h, k, l)\begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} = (h', k', l')\begin{pmatrix} a^{*\prime} \\ b^{*\prime} \\ c^{*\prime} \end{pmatrix}$$

把式 (5-43b) 代入等号左边可得

$$(h', k', l') = (h, k, l)P \tag{5-46a}$$

进而有

$$(h, k, l) = (h', k', l')Q \tag{5-46b}$$

把式(5-46)与式(5-38)和(5-39)对比可知，点阵平面指数 (hkl) 与正空间基矢 a，b，c 变换的方式一样。

4. 正交矩阵

如果矩阵 P 的元 P_{il} 满足条件

$$\sum_k P_{ik}P_{lk} = \delta_{il} \tag{5-47a}$$

就称矩阵 P 为正交矩阵。式 (5-47a) 等价于

$$PP^t = I \tag{5-47b}$$

（式中 P^t 表示 P 的转置矩阵，即将矩阵 P 的行列互换所得矩阵）或

$$P^t = P^{-1} = Q \tag{5-47c}$$

$$Q^t = P = Q^{-1} \tag{5-47d}$$

把式 (5-46) 转置可得

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = Q\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

和

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \boldsymbol{P}\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix}$$

这两个式子与式 (5-44) 对比可知：当坐标变换矩阵为正交矩阵时，点阵平面指数和坐标的变换方式是一样的。

如 5-4-1 节中所述，点对称操作也是一种线性变换。观察附录 1 可知，除六角坐标系中的一部分点对称操作外，其它点对称操作矩阵都是正交矩阵，因而在点群图表中把一组等效面指数中的 h, k, l 分别变成 x, y, z 就得到一组等效点的坐标 (4-8-3 节)。对于六角坐标系，则应该考虑附表 1(b) 所载对称操作矩阵与其转置逆矩阵的关系，由此求出表 4-9 所列等效面指数与等效点坐标的对应关系。

5. 单胞体积

基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 和基矢 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 构成的单胞的体积分别为

$$V = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}$$

和

$$V' = \boldsymbol{a}'\cdot\boldsymbol{b}'\times\boldsymbol{c}'$$

若基矢成右手螺旋向指，按上式计算出的单胞体积为正，否则为负值。现在讨论这两套基矢构成的两单胞的体积之间的关系。

把式 (5-38) 代入 V' 的表达式：

$$\begin{aligned} V' &= \boldsymbol{a}'\cdot\boldsymbol{b}'\times\boldsymbol{c}' = (P_{11}\boldsymbol{a} + P_{21}\boldsymbol{b} + P_{31}\boldsymbol{c}) \\ &\quad\cdot(P_{12}\boldsymbol{a} + P_{22}\boldsymbol{b} + P_{32}\boldsymbol{c}) \\ &\quad\times(P_{13}\boldsymbol{a} + P_{23}\boldsymbol{b} + P_{33}\boldsymbol{c}) \\ &= P_{11}\begin{vmatrix} P_{22} & P_{23} \\ P_{32} & P_{33} \end{vmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c} - P_{21}\begin{vmatrix} P_{12} & P_{13} \\ P_{32} & P_{33} \end{vmatrix}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a} \\ &\quad+ P_{31}\begin{vmatrix} P_{12} & P_{13} \\ P_{22} & P_{23} \end{vmatrix}\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b} \\ &= \begin{vmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{vmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c} \end{aligned}$$

即

$$V' = \det(\boldsymbol{P})V \tag{5-48a}$$

类似地可证明倒易晶胞体积 $V^{*\prime}$ 与 V^* 的关系

$$V^{*\prime} = \det(\boldsymbol{Q})V^* \tag{5-48b}$$

上二式中 $\det(\boldsymbol{P})$ 表示矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的行列式。

还有一种证明式 (5-48) 的方法。由 5-3-2 节可知：

$$V^2 = \begin{vmatrix} \boldsymbol{aa} & \boldsymbol{ab} & \boldsymbol{ac} \\ \boldsymbol{ba} & \boldsymbol{bb} & \boldsymbol{bc} \\ \boldsymbol{ca} & \boldsymbol{cb} & \boldsymbol{cc} \end{vmatrix} = \left|\begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix}(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\right|$$

$$V'^2 = \left|\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix}(a', b', c')\right|$$

因而有

$$V'^2 = \left|P' \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}(a, b, c) P\right|$$

$$= \det(P')\left|\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}(a, b, c)\right|\det(P)$$

$$= [\det(P) \cdot V]^2$$

6. 度量张量和倒易度量张量

度量张量 G 按下列方式变换：

$$G = \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix}(a', b', c') = P' \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}(a, b, c) P$$

$$= P'GP \tag{5-49a}$$

同理，倒易点阵的度量张量 G^* 则按下式变换：

$$G^{*\prime} = QG^*Q' \tag{5-49b}$$

注意，式 (5-49a) 中转置矩阵 P' 在左边，而式 (5-49b) 中转置矩阵 Q' 则在右边。

7. 点对称操作

在以 a, b, c 为基矢的坐标系中，点对称操作 W 把坐标为 x, y, z 的点 X 变换成坐标为 $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ 的点 $\tilde{X}$：

$$\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

在以 a', b', c' 为基矢的坐标系中，点 X 与 $\tilde{X}$ 的坐标分别按式 (5-44a) 变成了

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{5-44a}$$

和

$$\begin{pmatrix} \tilde{x}' \\ \tilde{y}' \\ \tilde{z}' \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix} \tag{5-44c}$$

与 W 相同的点对称操作在 a', b', c' 坐标系中的矩阵应变换成 W'，W' 把 a', b', c' 坐标系中点 X 的坐标变换成点 $\tilde{X}$ 的坐标：

$$\begin{pmatrix} \tilde{x}' \\ \tilde{y}' \\ \tilde{z}' \end{pmatrix} = \boldsymbol{W} \begin{pmatrix} x' \\ y \\ z' \end{pmatrix}$$

分别把式 (5-44a) 与 (5-44c) 代人这式子的右边与左边立即得

$$\boldsymbol{QW} = \boldsymbol{W'Q}$$

即

$$\boldsymbol{W} = \boldsymbol{QWP} = \boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{WP} \tag{5-50a}$$

和

$$\boldsymbol{W} = \boldsymbol{PW'Q} = \boldsymbol{Q}^{-1}\boldsymbol{W'Q} \tag{5-50b}$$

式 (5-50a) 就是第一章中的式 (1-14). 在 § 1-4 和 1-7-3 节中已经分别由式 (5-50a) 出发证明了: 对称操作矩阵的迹 $\mathrm{tr}(\boldsymbol{W})$ 和矩阵的行列式 $\det(\boldsymbol{W})$ 不随坐标变换改变,即

$$\mathrm{tr}(\boldsymbol{W}) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{W}) \tag{1-15}$$

和

$$\det(\boldsymbol{W}') = \det(\boldsymbol{W}) \tag{1-18}$$

5-4-3 一般仿射变换

一般仿射变换 $(\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p})$ 可用 (4×4) 增广矩阵 $\mathscr{P}$ [见式 (5-42)] 表示, 由基矢变换矩阵 $\boldsymbol{P}$ 和坐标原点的平移 $\boldsymbol{p}$ 两部分组成. 在 5-4-2 节中讨论过的各项中,仅仅空间中点 X 的坐标 x, y, z 和对称操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 的矩阵 $\mathscr{W}$ [见式 (5-36)] 还受到坐标原点平移的影响.

如 5-4-1 节所述[见式 (5-40b)], 坐标系 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 的原点相对于坐标系 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 的原点的位移矢量在坐标系 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 中的分量是 $\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p}$, 因而在原点位移了 $\boldsymbol{p}$ 的坐标系 $\boldsymbol{a}'$, $\boldsymbol{b}'$, $\boldsymbol{c}'$ 中,点 X 的坐标与式 (5-44a) 比较,应该加上 $\boldsymbol{q} = -\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p}$, 即

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \boldsymbol{Q} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \boldsymbol{q} \tag{5-51a}$$

或用增广矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \mathscr{Q} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} \tag{5-51b}$$

坐标变换增广矩阵 $\mathscr{Q}$ 及其逆矩阵 $\mathscr{P}$ 的表达式分别见式 (5-41) 和 (5-42). 用 (4×4) 矩阵的优点是: 对坐标依次进行若干仿射变换 $(\boldsymbol{Q}_1, \boldsymbol{q}_1)$, $(\boldsymbol{Q}_2, \boldsymbol{q}_2)$, $\cdots$, $(\boldsymbol{Q}_n, \boldsymbol{q}_n)$, 则其总的效果可用相应的矩阵的乘积表示:

$$\mathscr{Q} = \mathscr{Q}_n \cdots \mathscr{Q}_2 \mathscr{Q}_1 \tag{5-52}$$

用式 (5-51b) 代替式 (5-44a), 用 (4×4) 矩阵 $\mathscr{W}$ 表示非点式对称操作[见式 (5-35b)], 仿照 5-4-2 节中第 (7) 项的方法可得

$$\mathscr{W}' = \mathscr{Q}\mathscr{W}\mathscr{P} = \mathscr{P}^{-1}\mathscr{W}\mathscr{P} \tag{5-53a}$$

和

表 5-8 非初基点阵的倒易点阵

1	2	3	4	5	6	7
非初基点阵	变换矩阵 $\boldsymbol{P}$	变换矩阵 $\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{P}^{-1}$	不存在的 hkl 阵点	允许的 hkl 阵点	倒易点阵	备注
面心（F）	$\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$	h,k,l 奇偶混合	h,k,l 全奇、全偶 或 $h+k=2n$, $k+l=2n$, $l+h=2n$	体心（I）	图 5-7（a）
体心（I）	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$h+k+l=2n+1$	$h+k+l=2n$	面心（F）	图 5-7（b）
底心（C）	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$h+k=2n+1$	$h+k=2n$	底心（C）	图 5-7（c）
菱面体（R）用正放置的六角坐标系	$\begin{pmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	$-h+k+l=3n\pm1$	$-h+k+l=3n$	菱面体（R）	
菱面体（R）用逆放置的六角坐标系	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	$h-k+l=3n\pm1$	$h-k+l=3n$	菱面体（R）	

$$\mathscr{W}=\mathscr{P}\mathscr{W}'\mathscr{Q}=\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{W}'\mathscr{Q} \qquad (5\text{-}53b)$$

式(5-53)是式(5-50)的推广，可用于求非点式对称操作的矩阵经仿射变换后的变换.

5-4-4 非初基点阵的倒易点阵[3]

作为坐标变换在晶体学中的应用的一个例子，本节讨论非初基点阵的倒易点阵以及有心点阵引起的系统消光的本质.

由表 5-6 可以看出，倒易点阵与相应的正点阵属于同一 Bravais 系. 因此，对初基的简单点阵而言，倒易点阵与相应的正点阵属于同一 Bravais 点阵类型. 对于非初基点阵，它们的倒易点阵则并不一定与正点阵属于同一类型.

表 5-8 第 2 栏列举了由惯用晶胞基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 到固体物理初基胞基矢 $\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}'$ 的变换矩阵 $\boldsymbol{P}$，取自 5-2-2 与 5-2-3 节. 第 3 栏是 $\boldsymbol{P}$ 的逆矩阵 $\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{P}^{-1}$，即由初基胞的基矢到惯用胞基矢的变换矩阵. 按式(5-46b)，这也就是由初基胞中的点阵平面指数 $(h'k'l')$ 到惯用晶胞中的点阵平面指数 (hkl) 的变换矩阵. 由于 h',k',l' 必须是整数，就导致 h,k,l 不可能是任意整数(第 4 栏)，而只能取某些值(第 5 栏). 例如，在面心立方正点阵的情况下，按

$$\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{P}^{-1}=\begin{pmatrix}-1 & 1 & 1\\ 1 & -1 & 1\\ 1 & 1 & -1\end{pmatrix}$$

则有

$$h=-h'+k'+l',\quad k=h'-k'+l'$$
$$l=h'+k'-l'$$

故

$$h+k=2l',\ k+l=2h',\ l+h=2k'$$

都应为偶数，即 h,k,l 应全为奇数或全为偶数. 若把倒易点阵中 h,k,l 奇偶混合的阵点(即不存在的阵点)去掉，就得到一个体心的倒易点阵，其晶胞边长为按式(5-16)作出的 a^*,b^*,c^* 的两倍，见图 5-7(a)，同理可以证明正空间中的体心点阵的倒易点阵是面心点阵[图 5-7(b)]，但 C 心点阵的倒易点阵仍为 C 心点阵[图 5-7(c)].

以上某些 hkl 阵点不出现的现象与 X 射线和电子衍射中由点阵类型引起的系统消光现象一致，详见 § 8-5. 在这里我们从坐标变换的角度说明，这些所谓“消光”的倒易阵点，原来在初基倒易点阵中本来就不存在，仅仅由于在正空间选用了每个单胞中有多个(n 个)阵点的体积较大的惯用晶胞，才使得由此正点阵基矢得出的倒易点阵基矢偏小，以致每个这样的倒易点阵晶胞内只应有 $\frac{1}{n}$ 个阵点. 例如，边长为 a,b,c 的面心正点阵中 $n=4$，故其倒易点阵中每个边长为 a^*,b^*,c^* 的晶胞内只应有 $\frac{1}{n}=\frac{1}{4}$ 个阵点，即边长为 $2a^*,2b^*,2c^*$ 的倒易晶胞内只应有 $2^3\cdot\frac{1}{4}=2$ 个阵点，这恰是表 5-8 中所列的体心倒易点阵中的情况.

菱面体点阵 R 的倒易点阵仍然是菱面体点阵，但如用正放置的六角坐标系描述(见图 5-3)，则倒易点阵指数出现的规律是

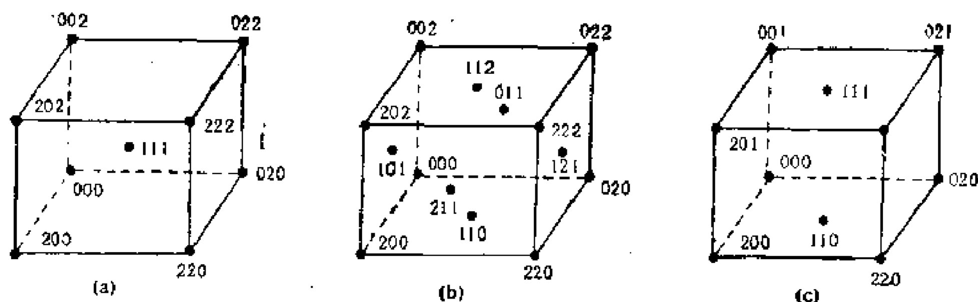


图 5-7 非初基倒易点阵.（a）面心点阵的倒易点阵是体心点阵；（b）体心点阵的倒易点阵是面心点阵；（c）C 心点阵的倒易点阵仍为 C 心点阵

$$-h+k+l=3n \tag{5-54a}$$

如选用逆放置的六角坐标系 a_h', b_h', c_h'，它相对于 a_h, b_h, c_h 绕 c_h 轴顺时针旋转了 60°，见图 5-3，则倒易点阵指数出现的规律变为

$$h-k+l=3n \tag{5-54b}$$

由式(5-54)可见，只有 $\frac{1}{3}$ 的 (hkl) 指数处才有倒易点，这恰与下列事实相符合：对正空间中的菱面体点阵，一个六角晶胞内含有 3 个阵点（见图 5-3）.

当采用惯用晶胞时有心点阵引起的系统消光的规律可以用衍射的方法测定，从而也就测定了倒易点阵的类型. 由本节的讨论可知，每种倒易点阵对应于一种 Bravais 正点阵，从而也就测定了晶体所属的平移群的类型.

5-4-5 低温与高温方石英的结构的联系

作为坐标变换在位移型相变研究中的应用的一个例子，本小节对比观察低温方石英与高温方石英中硅原子的位置. 低温方石英属简单四方点阵，空间群为 $P4_12_12$ (92)，每个晶胞含四个硅原子，它们的坐标是：$x, x, 0$；$-x, -x, \frac{1}{2}$；$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}$；$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}$；$x=0.300$，见图 5-8. 高温方石英属面心立方点阵，空间群为 $Fd\bar{3}m$(227)，每个晶胞含 8 个硅原子，它们的位置坐标分别为 0, 0, 0；$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ 和经面心平移后的其它位置坐标. 换句话说，高温方石英中硅原子恰占据了金刚石中碳原子的位置.

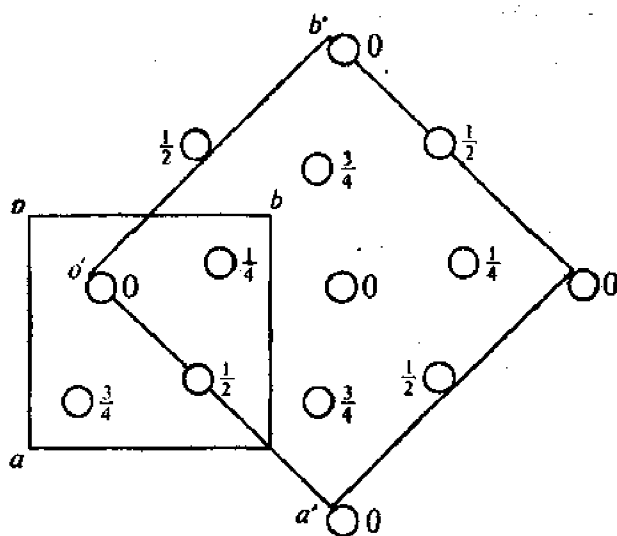


图 5-8 低温方石英结构中硅原子的位置沿 [00$\bar{1}$] 的投影[2]. C 心四方单胞 a', b', c' 的原点 O' 较之初基四方单胞 a, b, c 的原点 O 平移 $p=\frac{1}{4}a+\frac{1}{4}b$

初看起来，方石英的这两种结构差别极大. 为了比较两者的联系，把低温方石英从惯用初基胞 a, b, c 变换成非惯用

C心单胞 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$:

$$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{b}' = -\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}' = \boldsymbol{c}$$

且后者的原点 O' 较之前者的原点 O 有一位移

$$\boldsymbol{p} = \frac{1}{4}\boldsymbol{a} + \frac{1}{4}\boldsymbol{b}$$

见图 5-8. 即坐标变换 $(\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p})$ 中的矩阵 $\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p}$, 因而 $\mathscr{P}$ 分别为

$$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\quad \boldsymbol{p} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ 0 \end{pmatrix},\quad \mathscr{P} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \frac{1}{4} \\ 1 & 1 & 0 & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-55}$$

逆变换 $(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q}) = (\boldsymbol{P}^{-1}, -\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p})$ 中的矩阵 $\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{q}$. 因而 $\mathscr{Q}$ 既可由图 5-8 直接得出，也可由式 (5-55) 计算出:

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{P}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\quad \boldsymbol{q} = -\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathscr{Q} = \mathscr{P}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5-56}$$

按式 (5-51), 硅原子在 C 心单胞中的坐标 x', y', z' 与在惯用初基胞中的坐标 x, y, z 的关系是

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \mathscr{Q} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(x+y) - \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2}(-x+y) \\ z \\ 1 \end{pmatrix} \tag{5-57}$$

把低温方石英的硅原子在惯用初基胞中的坐标 0.300, 0.300, 0; -0.300, -0.300, $\frac{1}{2}$; 0.200, 0.800, $\frac{1}{4}$; 0.800, 0.200, $\frac{3}{4}$ 分别代入式 (5-57) (必要时加上整数) 即得这四个硅原子在 C 心单胞中的坐标为 0.050, 0, 0; 0.450, 0, $\frac{1}{2}$; 0.250, 0.300, $\frac{1}{4}$; 0.250, 0.700, $\frac{3}{4}$. C 心单胞中另四个硅原子的坐标由上述四组坐标分别加上 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0 而得,

即为 0.550，$\frac{1}{2}$，0；0.950，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$；0.750，0.800，$\frac{1}{4}$；0.750，0.200，$\frac{3}{4}$. 把这八个原子的坐标与高温方石英中八个硅原子的坐标 0，0，0；$\frac{1}{2}$，0，$\frac{1}{2}$；$\frac{1}{4}$，$\frac{1}{4}$，$\frac{1}{4}$；$\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}$，$\frac{3}{4}$；$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，0；0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$；$\frac{3}{4}$，$\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}$；$\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}$ 对比可知，只要把低温方石英单胞边长调整成 $c=\sqrt{2}a$，把某些硅原子的位置略微移动，即移动 $0.050\boldsymbol{a}'$ 或 $0.050\boldsymbol{b}'$，就变成了高温方石英.

SiO_2 在大气压之下有三种变态，各在一定的温度范围内稳定，它们是：石英（低于870℃），鳞石英（870—1470℃）和方石英（高于 1470℃）．每一种变态又分别有低温结构和高温结构两种．这三种变态的结构差别很大，互相转变的速率很慢，以至在室温仍能保存鳞石英和方石英，但每种变态的高温相与低温相的结构差别不大，因而极易可逆地互相转变.

习　　题

1.（1）证明：晶体点阵中每个阵点以及两相邻阵点连线的中点都是该点阵的对称中心；

（2）绘一适当的图说明：若有二次轴过晶体点阵的阵点，则必有 2 次轴过相邻阵点连线的中点；

（3）试证明：当 $n\geqslant 2$ 时，晶体中的任何 n 次轴必平行于某一列阵点并垂直于某一点阵平面；

（4）试证明：晶体中的对称面必垂直于某一列阵点并平行于某一点阵平面.

2.用六角坐标系描述菱面体点阵 R 时，在每个晶胞的长体对角线距顶点为 $\frac{1}{3}$ 与 $\frac{2}{3}$ 处各有一阵点，见图 5-3．能否设想其它晶系中也具有与此类似的有心点阵，例如把正交晶系的体对角线分成 4 等份，在距顶点 $\frac{1}{4}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{3}{4}$ 处各有一阵点．为什么？

3.绘图说明单斜晶系中体心，A 心与 B 心（当取 c 为唯一性轴时）三种点阵实际上一样．当取 b 为唯一性轴时，上述命题应如何修改？

4.（1）说明由立方晶系中的下列三个操作：$\bar{1}$，4<001> 和 3<111> 可得到总共 48 个操作；

（2）说明本章 5-1-2 节中推导立方晶系的三种晶体点阵的方法是正确的.

5.（1）给出并仿照 5-3-2 节的方法证明倒易点阵晶胞体积 V^* 的计算公式；

（2）试用球面三角形的边的余弦定理证明式（5-24）.

按：球面三角形的边的余弦定理（参看图 4-2）可表述为：任一边 u 的余弦等于其余两边（v 与 w）的余弦乘积加上此两边的正弦及其夹角 U 的余弦的连乘积：

$$\cos u=\cos v\cos w+\sin v\sin w\cos U \tag{5-58}$$

6.（1）观察图 5-3，给出 a_h，b_h，c_h 和较之绕 c_h 顺时针旋转 60° 的 a_h'，b_h'，c_h' 这两套基矢间的变换矩阵；

（2）据此分别由式（5-1a）和（5-2a）求出式（5-1b）和（5-2b）；

（3）由式（5-1）和（5-2）求出 a_h，b_h，c_h 与 a_h'，b_h'，c_h' 这两套基矢间的变换矩阵.

7.直接由式（5-16）推导出由正点阵晶胞参数计算倒易点阵晶胞参数的式（5-30）.

提示：利用矢量代数中的下列公式：

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{D})&=\boldsymbol{C}\cdot[\boldsymbol{D}\times(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})]\\&=\boldsymbol{C}\cdot[\boldsymbol{A}(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D})-\boldsymbol{B}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D})]\\&=\begin{vmatrix}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C} & \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D}\\ \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{C} & \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D}\end{vmatrix}\end{aligned} \tag{5-59}$$

8. 由式(5-30)求出单斜、正交、六角三种 Bravais 系中倒易点阵单胞参数的表达式。

9. (1) 试推导出计算正点阵矢量长度和计算正点阵矢量间夹角 ρ 的式(5-33)和(5-34);

(2) 将矩阵乘法形式的式(5-33)和(5-34)分别写成展开的形式;

(3) 对单斜、正交和六角坐标系,以上两公式各简化为何种形式?

10. 试证明点阵矢量 $r_{u_1v_1w_1}$ 与 $r_{u_2v_2w_2}$ 末端的两点之间的距离是:

$$
\begin{aligned}
&(u_1-u_2)^2a^2+(v_1-v_2)^2b^2+(w_1-w_2)^2c^2\\
&+2(u_1-u_2)(v_1-v_2)ab\cos\gamma\\
&+2(v_1-v_2)(w_1-w_2)bc\cos\alpha\\
&+2(w_1-w_2)(u_1-u_2)ca\cos\beta
\end{aligned}
$$

11. 对晶胞参数为 a 的立方晶系的三种点阵 (P, I, F) 制作一个表,表中列出每个阵点的最近邻阵点数,至最近邻阵点的距离,次近邻阵点数,以及至次近邻阵点的距离。

12. 试证明:当刚球的球心位于阵点处时,对于立方 P, I 与 F 三种点阵,刚球所占最大体积分别是空间中总体积的 52%, 68% 与 74% (这个百分率叫做堆垛系数)。

13. (1) 把计算点阵平面的间距和面间夹角 φ 的矩阵乘法表达式 (5-31) 和 (5-32) 分别写成展开的形式;

(2) 对单斜、正交和六角坐标系,以上两公式各简化为何种形式?

14. (1) 求出图 5-4 所示二维约化胞基矢 a_r, b_r 与非约化基矢 a_1, b_1 之间的变换关系;

(2) 求约化前后的点阵平面指数 (hkl) 之间的关系;

(3) 求约化前后的晶带轴指数 [uvw] 之间的关系。

15. (1) 由附录 1 查出六角坐标系中对称操作 $6^+[001]$ 的矩阵 W, 并计算其转置逆矩阵;

(2) 该对称操作把坐标为 x, y, z 的点变至何处? 把指数为 ($hkil$) 的点阵平面变成指数为什么样的点阵平面?

(3) 试举例说明作出表 4-9 的方法。

16. (1) 试绘出简单六角点阵的倒易点阵的阵点在 $(001)^*$ 面上的垂直投影,并标出 a^* 与 b^*;

(2) 试绘出用六角坐标系描述菱面体点阵 R 时其倒易点阵的阵点在六角坐标系中 $(001)^*_h$ 面上的垂直投影,标出每一阵点在 $[001]^*_h$ 方向的高度,据此说明它的确也构成一个菱面体点阵。

17. 求证同一矢量 r 分别用正点阵基矢 a, b, c 与倒易点阵基矢 a^*, b^*, c^* 表达时,两种指数 [uvw] 与 (hkl) (它们可以不是整数)之间的关系是:

$$\begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix}=G^*\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix} \qquad (5\text{-}60a)$$

$$\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix}=G\begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix} \qquad (5\text{-}60b)$$

式中 G 是度量张量, G^* 是倒易度量张量。

提示: 矢量 r 可用矩阵乘法分别表示为

$$
\begin{aligned}
r&=(a,\ b,\ c)\begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix}\\
&=(a^*,\ b^*,\ c^*)\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

18. (1) 国际晶体学表 A 卷中的对称操作符号 4^+ 0, 0, z; 0, 0, 0 代表什么样的对称操作? 请写出它的

(4×4) 增广矩阵 $\mathscr{W}$；

(2) 现把坐标系原点位移 $p = -\frac{1}{4}a + \frac{1}{4}b$，试给出坐标变换矩阵 $\mathscr{P}$ 及其逆矩阵 $\mathscr{Q}$；

(3) 求出同一对称操作在新坐标系中的国际晶体学表符号及其 (4×4) 矩阵 $\mathscr{W}'$.

19. 进一步讨论 5-4-5 节中所举的低温方石英的例子：

(1) 惯用单胞中的点阵平面指数 (hkl) 与 C 心单胞中的指数 $(h'k'l')$ 之间有何关系？

(2) 求出两种单胞中的度量张量 G 和 G' 以及倒易度量张量 G^* 和 $G^{*\prime}$ 的表达式并指出 G 与 G' 以及 G^* 与 $G^{*\prime}$ 相互之间的关系；

(3) 把惯用单胞中坐标为 x, y, z 的点 X 变成坐标为 $-x, -y, \frac{1}{2}+z$ 的点 $\tilde{X}$ 的对称操作 (W, w) 是什么操作？写出它的国际晶体学表符号和 (4×4) 增广矩阵 $\mathscr{W}$；

(4) 求出这操作在 C 心单胞中的增广矩阵 $\mathscr{W}'$.

参 考 文 献

[1] 唐有祺，对称性原理(一)，对称图象的群论原理，科学出版社，1977 年.

[2] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetry. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

[3] 郭可信，叶恒强，吴玉琨著，电子衍射图在晶体学中的应用，科学出版社，1983 年.

[4] M. J. Buerger, Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals, Revised Edition, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 1978.

[5] G. Burns and A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, New York, 1978.

[6] 武汉大学数学系数学专业编，线性代数，人民教育出版社，1980 年.

第六章　晶体的宏观对称与物理性能

因为晶体中的原子不是无规则而是规则排列的，故沿晶体不同方向的物理性能在一般情况下是不一样的，我们称这样的晶体为各向异性．气体、液体、玻璃、多晶固体和某些单晶体的物理性能则与方向无关，这样的物质称为各向同性．在许多情况下，若处于某状态的某物质的某一物理性能可用仅仅一个系数描述，则称处于此状态的这种物质对该性能是各向同性的；若需要几个系数描述，就是各向异性的．

晶体的大多数宏观性能都可用张量描述．因此，本章首先介绍张量的最基本的知识及如何用张量描述晶体的物理性能，然后介绍晶体的宏观对称（点对称操作）对描述晶体的物理性能张量的制约，再以石英晶体的切割为例说明这些知识的实际应用，最后在此基础上介绍测定晶体所属点群的方法．

§6-1　张量与晶体的物理性能[1-4]

6-1-1　坐标变换时矢量的分量的变换

在§5-4中已详细讨论过线性变换．为了书写简单，本章以 $\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{a}_2=\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{a}_1^*=\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{a}_2^*=\boldsymbol{b}^*$，$\boldsymbol{a}_3^*=\boldsymbol{c}^*$ 作为正空间与倒易空间的基矢，以 x_i 代替 x, y, z 作为坐标（位矢 $\boldsymbol{r}$ 在基矢 $\boldsymbol{a}_i$ 确定的坐标系中的分量），以 x_i^* 代替 h,k,l 作为矢量 $\boldsymbol{r}$ 在倒易空间基矢 $\boldsymbol{a}_i^*$ 确定的坐标系中的分量．于是基矢变换关系式(5-38)和(5-39)可写成下列形式：

$$\boldsymbol{a}_i'=\sum_j P_{ji}\boldsymbol{a}_j,\quad \boldsymbol{a}_i=\sum_j Q_{ji}\boldsymbol{a}_j' \tag{6-1a}$$

点阵平面指数变换关系式(5-46)可写成

$$x_i^{*\prime}=\sum_j P_{ji}x_j^*,\quad x_i^*=\sum_j Q_{ji}\,x_j^{*\prime} \tag{6-1b}$$

倒易基矢变换关系式(5-43)可写成

$$\boldsymbol{a}_i^{*\prime}=\sum_j Q_{ij}\,\boldsymbol{a}_j^*,\quad \boldsymbol{a}_i^*=\sum_j P_{ij}\,\boldsymbol{a}_j^{*\prime} \tag{6-1c}$$

坐标变换关系式(5-44)可写成

$$x_i'=\sum_j Q_{ij}\,x_j,\quad x_i=\sum_j P_{ij}\,x_j' \tag{6-1d}$$

以上各式中矩阵 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{Q}$ 互为逆矩阵：

$$\boldsymbol{PQ}=\boldsymbol{I} \tag{6-2a}$$

（式中 $\boldsymbol{I}$ 为单位矩阵），即

$$\sum_k P_{ik}Q_{kj}=\sum_k Q_{ik}P_{kj}=\delta_{ij} \tag{6-2b}$$

如果 $\boldsymbol{P}$ 是正交矩阵，即

$$\boldsymbol{P}\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{I} \tag{6-3a}$$

（式中 $\boldsymbol{P}'$ 表示 $\boldsymbol{P}$ 的转置矩阵），即

$$\sum_k P_{ik}P_{jk} = \delta_{ij} \tag{6-3b}$$

则与式 (6-2a) 对比可知

$$\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{P}^{-1} \tag{6-3c}$$

即

$$P_{ji} = Q_{ij} \tag{6-3d}$$

因而有

$$\boldsymbol{Q}' = \boldsymbol{P} = \boldsymbol{Q}^{-1} \tag{6-3e}$$

和

$$\boldsymbol{Q}\boldsymbol{Q}' = \boldsymbol{I} \tag{6-3f}$$

即矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 也是正交矩阵．反之，由 $\boldsymbol{Q}$ 是正交矩阵出发，也可得到式 (6-3a)—(6-3e)．

对称操作是一种坐标变换．由附录 1 可知，三斜、单斜、正交、四方、菱面体、立方坐标系中的晶体学点对称操作的矩阵 $\boldsymbol{W}$，也就是本节所述坐标的变换矩阵 $\boldsymbol{Q}$，全都是正交矩阵．如果六角晶族的晶体不采用六角坐标系而采用直角坐标系描述，即让 z 轴平行于主轴，让 x 轴平行于点群或晶类的 Hermann-Mauguin 符号中第二位符号代表的轴，让 y 轴与 x，z 轴垂直且 x，y，z 成右手向指，那么，相应于这样的正交坐标系的对称操作矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 就全部是正交矩阵了。例如，在这种直角坐标系中，$3^+[001]$ 的矩阵是

$$\boldsymbol{Q} = \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & \sin 120^\circ & 0 \\ -\sin 120^\circ & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

为正交矩阵．

在变换矩阵为正交矩阵的条件下，式 (6-1) 所示一切从不带撇的坐标系中的量变换成带撇坐标系中的量的变换公式都是一样的，即

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}'_i &= \sum_j Q_{ij}\boldsymbol{a}_j \\ \boldsymbol{a}^{*\prime}_i &= \sum_j Q_{ij}\boldsymbol{a}^*_j \\ x'_i &= \sum_j Q_{ij}x_j \\ x^{*\prime}_i &= \sum_j Q_{ij}x^*_j \end{aligned}\right\}, \tag{6-4a}$$

而且所有这些量的逆变换的公式也是一样的，即

$$
\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_i &= \sum_j P_{ij}\,\boldsymbol{a}'_j = \sum_j Q_{ji}\boldsymbol{a}'_j \\
\boldsymbol{a}^*_i &= \sum_j P_{ij}\boldsymbol{a}^{*\prime}_j = \sum_j Q_{ji}\boldsymbol{a}^{*\prime}_j \\
x_i &= \sum_j P_{ij}\,x'_j = \sum_j Q_{ji}x'_j, \\
x^*_i &= \sum_j P_{ij}x^{*\prime}_j = \sum_j Q_{ji}x^{*\prime}_j
\end{aligned}\right\} \tag{6-4b}
$$

当坐标变换时,不仅位矢 $\boldsymbol{r}$ 的分量(坐标 x_i 或 x^*_i)要按式(6-1)或(6-4)变换,而且一切矢量的分量都应同样地变换.

下列物理量都是矢量:电场强度 $\boldsymbol{E}=(E_1, E_2, E_3)$,电极化矢量 $\boldsymbol{P}=(P_1,P_2,P_3)$,电位移矢量 $\boldsymbol{D}=(D_1, D_2, D_3)$,电流密度 $\boldsymbol{j}=(j_1, j_2, j_3)$,物质流量 $\boldsymbol{J}=(J_1, J_2, J_3)$(即单位时间通过单位垂直横截面的某种物质的流量),热流密度 $\boldsymbol{h}=(h_1, h_2, h_3)$ 以及各种标量的梯度,例如浓度梯度 ∇c,温度梯度 ∇T 等等.

6-1-2 二秩张量描述的物理量和物理性能

某些物理量之间是有联系的.例如,在各向同性介质中,电流密度 $\boldsymbol{j}$ 与电场强度 $\boldsymbol{E}$ 的方向相同,数值上成正比:

$$
\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{E} \tag{6-5}
$$

这就是众所周知的欧姆定律,σ 是电导率.

若导体是晶体,$\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的关系就不象式(6-5)那么简单.例如四方晶系的锡,沿 $\boldsymbol{c}$ 方向(即沿 4 次轴方向)的电导率最小,沿垂直于 $\boldsymbol{c}$ 的方向电导率最大,显示各向异性的特性.在这种情况下,式(6-5)应改为

$$
j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j \tag{6-6a}
$$

即电流密度 $\boldsymbol{j}$ 的分量 j_i 是电场强度 $\boldsymbol{E}$ 的分量 E_j 的线性组合.

当坐标系由 x_1, x_2, x_3 变成 x'_1, x'_2, x'_3 时,矢量 $\boldsymbol{j}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 均应按式(6-1d)变换.因此,描述晶体导电性能的系数 σ_{ij} 也应该相应地变换成 σ'_{ij},使得

$$
j'_i = \sum_j \sigma'_{ij} E'_j \tag{6-6b}
$$

现在我们探讨 σ'_{ij} 与 σ_{ij} 之间的关系.

由式(6-1d)与(6-6a)我们有

$$
j'_i = \sum_k Q_{ik} j_k = \sum_{k,l} Q_{ik}\sigma_{kl} E_l = \sum_{k,l,j} Q_{ik}\sigma_{kl} P_{lj} E'_j
$$

与式(6-6b)对比可知

$$
\sigma'_{ij} = \sum_{k,l} Q_{ik} P_{lj} \sigma_{kl} \tag{6-7}
$$

式(6-7)很重要.为了深刻理解其意义,我们先考虑坐标 x_i 与倒易坐标 x^*_j 的乘积的变换规律:

$$
x'_i x^{*\prime}_j = \sum_k Q_{ik} x_k \sum_l P_{lj}\, x^*_l = \sum_{kl} Q_{ik} P_{lj} x_k x^*_l \tag{6-8}
$$

对比式(6-7)与(6-8)可知，晶体中电导率的分量 σ_{ij} 象坐标 x_i 与倒易坐标 x_j^* 的乘积一样地变换。对应于 x_i 的变换矩阵是 Q，对应于 x_j^* 的是矩阵 P^t，即 Q 的转置逆矩阵。

仿照由式(6-6)至(6-7)的方法容易证明

$$\sigma_{ij}=\sum_{k,l}P_{ik}Q_{jl}\sigma'_{kl} \tag{6-9}$$

一般的，我们说，若在三维空间中某一物理性能有九个分量 $T_{ij}(i=1,2,3,\ j=1,2,3)$，当坐标变换时这九个分量按式(6-7)与(6-9)变换，也就是象两个坐标的乘积一样地变换，我们就称这物理性能 T_{ij} 是一个二秩张量。这里"坐标"既可以是相对于正基矢 $\boldsymbol{a}_i$ 的坐标 x_i，也可以是倒易坐标 x_i^*。

矢量的三个分量是象坐标一样地变换，我们称矢量为一秩张量。标量则是零秩张量。

按上述定义，电导率 σ_{ij} 是个二秩张量。除电导率外，还有些物理性能也是二秩张量。例如：联系电极化矢量 $\boldsymbol{P}$ 与电场强度 $\boldsymbol{E}$ 的极化率 χ_{ij}:

$$P_i=\sum_j \chi_{ij}E_j \tag{6-10}$$

联系电位移矢量 $\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}$ 与电场强度 $\boldsymbol{E}$ 的介电常数 κ_{ij}:

$$D_i=\sum_j \kappa_{ij}E_j \tag{6-11a}$$

及逆介电常数 β_{ij}:

$$E_i=\sum_j \beta_{ij}D_j \tag{6-11b}$$

联系顺磁与逆磁性晶体中的磁化矢量 $\boldsymbol{I}$ 与磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 的磁化率 ψ_{ij}:

$$I_i=\sum_j \psi_{ij}H_j \tag{6-12}$$

联系顺磁与逆磁性晶体中的磁感应强度 $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{H}+4\pi\boldsymbol{I}$ 与磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 的导磁率 μ_{ij}:

$$B_i=\sum_j \mu_{ij}H_j \tag{6-13}$$

联系热流密度 $\boldsymbol{h}$ 与温度梯度 ∇T 的导热率 k_{ij}:

$$h_i=-\sum_j k_{ij}\frac{\partial T}{\partial x_j} \tag{6-14}$$

联系物质流量 $\boldsymbol{J}$ 与该种物质的浓度梯度 ∇c 的扩散系数 D_{ij}:

$$J_i=-\sum_j D_{ij}\frac{\partial c}{\partial x_j} \tag{6-15}$$

所有上述描述两个一秩张量（矢量）的物理量之间的关系的物理常数(物理系数，物理性能)都是二秩张量，因为，仿照从式(6-6)到(6-7)的方式可以证明上述这些量的分量均按式(6-7)与(6-9)变换。

此外，描述介质中某一点的应力状态的九个分量 σ_{ij}（它表示沿 x_i 方向，作用在垂直于 x_j 的面上的力）是二秩张量，还有应变 ε_{ij} 也是二秩张量。若某晶体的温度均匀升高了 ΔT，则此晶体会产生一均匀应变 ε_{ij}:

$$\varepsilon_{ij}=\alpha_{ij}\Delta T \tag{6-16}$$

描述应变 ε_{ij}（二秩张量）与温升 ΔT（零秩张量）的关系的量 α_{ij} 也是二秩张量，叫热膨胀系数．

6-1-3 张量与物理性能

以上结果说明了，如式（6-6）那样联系两个一秩张量（矢量）的含有九个分量的物理性能，以及如式（6-16）那样联系一个二秩张量与一个零秩张量（标量）的含有九个分量的物理性能，都是二秩张量．这一规律，还有张量的定义，都可以推广．一般说来，在三维空间中任一个含有 3^r 个分量的物理量 $T_{ijk\cdots}$（r 个下标），当坐标象式（6-1）变换时，若该物理量的分量象 r 个坐标的乘积那样变换，即

$$T'_{ijk\cdots}=\sum_{m,n,o}Q_{im}P_{nj}P_{ok}\cdots T_{mno\cdots}\tag{6-17}$$

则称此量为 **r 秩张量**．式（6-17）中 T 与 T' 的足标各有 r 个．

必须指出，并非任意有 3^r 个分量的数组都是 r 秩张量，例如，设 $\boldsymbol{p}=(p_1, p_2, p_3)$ 与 $\boldsymbol{q}=(q_1, q_2, q_3)$ 是矢量，则 $p_1/q_1, p_2/q_2, p_3/q_3$ 组成的数组也有三个分量，它们的值也随坐标系的变换而变换，但变换方式不象式（6-17）那样，因而这数组不构成一个矢量．

仿照得到式（6-7）的方法，可以很容易证明：若某 r_1 秩张量的分量 $M_{i_1i_2\cdots}$ 与某 r_2 秩张量的分量 $N_{l_1l_2\cdots}$ 之间有如下的线性关系：

$$M_{i_1i_2\cdots}=\sum_{l_1,l_2,l_3\cdots}T_{i_1i_2\cdots l_1l_2l_3\cdots}N_{l_1l_2l_3\cdots}\tag{6-18}$$

则个数为 $3^{r_1+r_2}$ 的系数 $T_{i_1i_2\cdots l_1l_2l_3\cdots}$ 构成一个 (r_1+r_2) 秩张量．为证明这一结论，需先求出对应于式（6-17）的逆变换式子．利用矩阵 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{Q}$ 互为逆矩阵的关系即式（6-2b）可得

$$T_{ijk\cdots}=\sum_{mno}P_{im}Q_{nj}Q_{ok}\cdots T'_{mno\cdots}\tag{6-19}$$

注意：在式（6-17）与（6-19）中，若一个式子用的是矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 的元，另一式子就应该用其逆矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的元，在正变换的式（6-17）中，Q_{im} 的第一个足标 i 与 T'_{ijk} 中的足标相同，第二个足标 m 与 $T_{mno\cdots}$ 中的足标相同；P_{nj} 的足标则相反．在逆变换式（6-19）中，情况恰好反过来．

从式（6-17）—（6-19）出发，我们有

$$\begin{aligned}M'_{i_1i_2\cdots}&=\sum_{k_1,k_2\cdots}(Q_{i_1k_1}P_{k_2i_2}\cdots)M_{k_1k_2\cdots}\\&=\sum_{k_1,k_2,\cdots,l_1,l_2,l_3,\cdots}(Q_{i_1k_1}P_{k_2i_2}\cdots)T_{k_1k_2\cdots l_1l_2l_3\cdots}N_{l_1l_2l_3\cdots}\\&=\sum_{m_1,m_2,m_3,\cdots}\sum_{k_1,k_2,\cdots,l_1,l_2,l_3,\cdots}(Q_{i_1k_1}P_{k_2i_2}\cdots)\\&\quad(P_{l_1m_1}Q_{m_2l_2}Q_{m_3l_3}\cdots)\,T_{k_1k_2\cdots l_1l_2l_3\cdots}N'_{m_1m_2m_3\cdots}\\&=\sum_{m_1,m_2,m_3,\cdots}T'_{i_1i_2\cdots m_1m_2m_3\cdots}N'_{m_1m_2m_3}\end{aligned}\tag{6-20}$$

这里的

$$T'_{i_1 i_2 \cdots m_1 m_2 m_3 \cdots} = \sum_{k_1, k_2, \cdots l_1, l_2, l_3 \cdots} Q_{i_1 k_1} P_{k_2 i_2} \cdots P_{l_1 m_1} Q_{m_2 l_2} Q_{m_3 l_3} \cdots T_{k_1 k_2 \cdots l_1 l_2 l_3 \cdots} \tag{6-21}$$

恰是按式(6-17)变换的分量，且这样的分量有 $3^{r_1+r_2}$ 个($r_1 + r_2$ 是 $T'_{i_1 i_2 \cdots m_1 m_2 m_3 \cdots}$ 的足标数)，因而是($r_1 + r_2$)秩张量。

在式(6-21)中，第几位变换系数是矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 的元，第几位系数是矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的元，决定于式(6-18)中用 T 联系着的两张量 M 和 N 的变换系数各是什么矩阵元。但作为张量的定义，用矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 或 $\boldsymbol{P}$ 都可以。而当 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{Q}$ 是正交矩阵时，式(6-21)中所有的 P_{lm} 都可换成 Q_{ml}，两者就没有区别了。

由式(5-35)可知，对称操作 $\boldsymbol{W}$ 把两个矢量 $\tilde{\boldsymbol{r}} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3)$ 和 $\boldsymbol{r} = (x_1, x_2, x_3)$ 线性地联系着，即

$$\tilde{x}_i = \sum_j W_{ij} x_j$$

因此，对称操作是二秩张量，当坐标按式(6-1)变换时，对称操作张量的分量 W_{ij} 按下式变换：

$$W'_{ij} = \sum_{k,l} Q_{ik} P_{lj} W_{kl}$$

这正好是式(5-50a)。

由第五章习题 17 可知，度量张量 $\boldsymbol{G}$ 和倒易度量张量 $\boldsymbol{G}^*$ 分别联系着两个矢量：

$$x_i^* = \sum_j G_{ij}\, x_j$$

$$x_i = \sum_j G_{ij}^* x_j^*$$

因此，它们确实都是二秩张量，且其分量按下式变换：

$$G'_{ij} = \sum_{k,l} P_{ki} P_{lj} \boldsymbol{G}_{kl}$$

$$G_{ij}^{*\prime} = \sum_{k,l} Q_{ik} Q_{jl} G_{kl}^*$$

它们恰是式(5-49)。

6-1-4 三秩与四秩张量描述的物理性能

描述晶体的物理性能的三秩张量的典型例子是压电系数张量 d_{ijk}。在某些晶体上加上应力 σ_{jk}，就会使这些晶体极化，即使电场强度 $\boldsymbol{E}$ 为零也如此。这效应叫(正)压电效应。描述晶体极化的参量电极化矢量 $\boldsymbol{P}$ 和电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 都是一秩张量，应力是二秩张量，故描述压电效应的系数 d_{ijk}

$$P_i = \sum_{j,k} d_{ijk} \sigma_{jk} \tag{6-22}$$

是三秩张量。

与上述(正)压电效应相反的现象，称为逆压电效应，即：加在晶体上的电压使晶体内产生电场 $\boldsymbol{E}$，这电场 $\boldsymbol{E}$ 会使晶体产生形变：

$$\varepsilon_{jk} = \sum_i d_{ijk} E_i \tag{6-23}$$

我们在式(6-23)中故意仍采用 d_{ijk} 表示逆压电效应的系数,因为由热力学可以证明,当现在式(6-22)与(6-23)中的正与逆压电效应的系数的确相等,对此证明感兴趣的读者可参看文献[1,2].

四秩张量的典型例子是晶体的弹性系数.在各向同性介质中应力 σ 与应变 ε 的关系(Hooke 定律)很简单,是

$$\varepsilon = s\sigma \tag{6-24}$$

和

$$\sigma = c\varepsilon \tag{6-25}$$

这里 s 叫弹性顺度系数,其倒数 c 叫弹性劲度系数.在晶体中,应力 σ_{ij} 与应变 ε_{ij} 都是二秩张量,故晶体中的 Hooke 定律应写为

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} s_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{6-26}$$

和

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{6-27}$$

这里的弹性顺度系数 s_{ijkl} 与弹性劲度系数 c_{ijkl} 都是四秩张量.

由有关弹性力学的书籍[1]可知,描述介质的应变(而不是平移或旋转)的二秩张量 ε_{ij} 是对称张量:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \tag{6-28}$$

故应变张量 ε_{ij} 的九个分量中仅六个是独立的.工程上人们习惯于用 $\varepsilon_1 = \varepsilon_{11}$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{22}$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_{33}$, $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23} = 2\varepsilon_{32}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13} = 2\varepsilon_{31}$, $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12} = 2\varepsilon_{21}$ 等六个分量来描述介质内的弹性应变,其中 ε_1, ε_2 和 ε_3 分别表示沿 x_1, x_2 和 x_3 三个方向的伸长率,ε_4, ε_5 和 ε_6 则分别表示切应变,例如 ε_4 表示形变之前平行于 x_2 与 x_3 两轴的两直线之间的夹角在形变之后减少了多少.这样一来,式(6-16)中的热膨胀系数 α_{ij} 也就只有六个独立分量:$\alpha_1 = \alpha_{11}$, $\alpha_2 = \alpha_{22}$, $\alpha_3 = \alpha_{33}$, $\alpha_4 = 2\alpha_{23} = 2\alpha_{32}$, $\alpha_5 = 2\alpha_{31} = 2\alpha_{13}$, $\alpha_6 = 2\alpha_{12} = 2\alpha_{21}$.另一方面,在忽略体内力矩的条件下,应力张量也是对称张量:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \tag{6-29}$$

也只有六个分量是独立的,我们记之为:$\sigma_1 = \sigma_{11}$, $\sigma_2 = \sigma_{22}$, $\sigma_3 = \sigma_{33}$, $\sigma_4 = \sigma_{23} = \sigma_{32}$, $\sigma_5 = \sigma_{31} = \sigma_{13}$, $\sigma_6 = \sigma_{12} = \sigma_{21}$.

这样,表述正压电效应的 27 个系数 d_{ijk} 就可减少为 18 个,它们可列成一个三行六列的矩阵

$$\boldsymbol{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \tag{6-30}$$

其中 $d_{11} = d_{111}$, $d_{12} = d_{122}$, $d_{13} = d_{133}$, $d_{14} = 2d_{123} = 2d_{132}$, $d_{15} = 2d_{131} = 2d_{113}$, $d_{16} = 2d_{112} = 2d_{121}$,等等.不难证明,式(6-22)可表为矩阵乘法的形式:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{d} \cdot \sigma \tag{6-31}$$

或用分量表示为

$$P_i = \sum_j d_{ij}\sigma_j \tag{6-32}$$

这里 $\boldsymbol{P}$ 代表 (3 × 1) 的矩阵 $\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix}$，$\boldsymbol{\sigma}$ 代表 (6 × 1) 的矩阵 $\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}$. 类似地可以证明，逆压电效应式 (6-23) 可写成矩阵乘法的形式：

$$\varepsilon_j = \sum_i d_{ij}E_i \tag{6-33}$$

Hooke 定律 (6-26) 与 (6-27) 也可分别写成

$$\varepsilon_i = \sum_j s_{ij}\sigma_j \tag{6-34}$$

和

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij}\varepsilon_j \tag{6-35}$$

这种矩阵乘法的形式．以上各式中的 σ_i 与 ε_i 各是 (6 × 1) 矩阵的分量，s_{ij} 与 c_{ij} 则各是一个 (6 × 6) 矩阵的分量，它们与四秩张量 s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 中的分量的关系如下：

首先，按下列规则分别把 s_{ijkl} 与 c_{ijkl} 的前两个足标和后两个足标各缩写成一个足标：

张量分量的足标 11　22　33　23,32　31,13　12,21

矩阵元素的足标 1　 2　 3　　4　　 5　　 6

这样就直接得到了弹性劲度系数的 36 个分量 c_{ij} $(i, j = 1, 2, \cdots, 6)$．然后，为了得到弹性顺度系数 s_{ij} 的 36 个分量，还必须如下引入因子 2 和 4：

当 m 和 n 为 1, 2 或 3 时：　　　　$s_{ijkl} = s_{mn}$

当 m 或 n 两者之一为 4, 5 或 6 时：$2s_{ijkl} = s_{mn}$

当 m 与 n 两者皆为 4, 5 或 6 时：　$4s_{ijkl} = s_{mn}$

热力学上还可以进一步证明[1,2]：

$$c_{ij} = c_{ji} \tag{6-36}$$

$$s_{ij} = s_{ji} \tag{6-37}$$

这样，独立的弹性劲度与弹性顺度系数就只有 21 个了．

除描述温差电效应的二秩张量外，由热力学的考虑可以证明，不但应力 σ_{ij} 与应变 ε_{ij}，其它绝大多数描述晶体性能的二秩张量也都是对称的，即

$$T_{ij} = T_{ji}$$

对非磁性物质而言，逆介电常数 β_{ij} 决定了折射率，即决定了晶体的光学性质．为了考察在电场强度 $\boldsymbol{E}$ 和应力 σ_{ij} (或应变 ε_{ij}) 作用下晶体的光学性质的变化，可把 β_{ij} 用 E_k 与 σ_{kl} (或 ε_{kl}) 展开：

$$\beta_{ij} = (\beta_{ij})_0 + r_{ijk}E_k + g_{ijkl}E_kE_l + \cdots + \pi_{ijkl}\sigma_{kl} + \cdots$$
$$= (\beta_{ij})_0 + r_{ijk}E_k + g_{ijkl}E_kE_l + \cdots + p_{ijkl}\varepsilon_{kl} + \cdots$$

式中$(\beta_{ij})_0$为静电场强度$\boldsymbol{E}$为零且不受外力状态下的逆介电常数；由$r_{ijk}E_k$所示的变化称为 Pockels 效应，r_{ijk}为三秩张量；由$g_{ijkl}E_kE_l$所示的变化称为 Kerr 效应，g_{ijkl}为四秩张量；π_{ijkl}为压光系数，p_{ijkl}为弹光系数，它们都是四秩张量. Pockels 效应和 Kerr 效应都表示静电场引起的晶体折射率的变化，称为电光效应；π_{ijkl}和p_{ijkl}分别描述的应力和应变引起的折射率的变化则称为光弹效应. 对于光弹性系数和 Kerr 效应系数而言，可以证明$\pi_{ijkl} = \pi_{jikl} = \pi_{ijlk} = \pi_{jilk}$，等等，因而可用两个足标表示它们：$\pi_{mn} = \pi_{ijkl}$. 但$\pi_{mn} \neq \pi_{nm}$，它们各有 36 个独立分量.

表 6-1 总结了零秩到四秩张量描述的某些物理量与物质常数（物理性能）. 这里"物理性能"表示两个物理量之间的关系，是物质常数. 但当某种物质"常数"本身又随其它一些参量而变化时，这种物质常数又可看作是一种物理量. 例如，逆介电常数β_{ij}描述电场

表 6-1　用张量描述的物理量与物理性能

张量的秩	物　理　量	物理性能（物质常数）
0 秩（标量）	温度 T，体积 V， 质量 m，熵 S，浓度 c， 内能 U，Gibbs 自由能 G	密度　$\rho = m/V$ 热容量　$C = \dfrac{TdS}{\rho dT}$
1 秩（矢量）	电场强度 $\boldsymbol{E}$，　电极化矢量 $\boldsymbol{P}$， 电位移矢量 $\boldsymbol{D}$，电流密度 $\boldsymbol{j}$， 磁场强度 $\boldsymbol{H}$，　磁化矢量 $\boldsymbol{I}$， 磁感应强度 $\boldsymbol{B}$， 热流密度 $\boldsymbol{h}$，　温度梯度 ∇T， 物质流量 $\boldsymbol{J}$，　浓度梯度 ∇c	热电系数 $\boldsymbol{p}$：　$\Delta \boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}\Delta T$
2 秩	应力 σ_{ij}，应变 ε_{ij}， 逆介电常数 β_{ij}	热膨胀系数 α_{ij}：　$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij}\Delta T$ 极化率 χ_{ij}：　$P_i = \chi_{ij}E_j$ (\$)[1] 介电常数 κ_{ij}：　$D_i = \kappa_{ij}E_j$ 逆介电常数 β_{ij}：　$E_i = \beta_{ij}D_j$ 电导率 σ_{ij}：　$j_i = \sigma_{ij}E_j$ 磁化率 ψ_{ij}：　$I_i = \psi_{ij}H_j$ 导磁率 μ_{ij}：　$B_i = \mu_{ij}H_j$ 导热率 k_{ij}：　$h_i = -k_{ij}\dfrac{\partial T}{\partial x_j}$ 扩散系数 D_{ij}：　$J_i = -D_{ij}\dfrac{\partial c}{\partial x_j}$
3 秩		压电系数 d_{ijk}：　$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}$ 　　$\varepsilon_{jk} = d_{ijk}E_i$ Pockels 效应电光系数 r_{ijk}：$\Delta\beta_{ij} = r_{ijk}E_k$
4 秩		弹性顺度系数 s_{ijkl}：　$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}$ 弹性劲度系数 c_{ijkl}：　$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl}$ Kerr 效应电光系数 g_{ijkl}：$\Delta\beta_{ij} = g_{ijkl}E_kE_l$ 压光系数 π_{ijkl}：　$\Delta\beta_{ij} = \pi_{ijkl}\sigma_{kl}$ 弹光系数 p_{ijkl}：　$\Delta\beta_{ij} = p_{ijkl}\varepsilon_{kl}$

1)（\$）表示这里及以下需要对重点的下标求和.

强度 E_i 与电位移矢量 D_i 的关系，是表示电学性能和光学性能(当电场是光学频率的交变电场时)的物质常数．但逆介电常数 β_{ij} 本身又可能随外加的静电场 E_k 而变(电光效应)，还可能随应力 σ_{ij} 或应变 ε_{ij} 而变（光弹效应）．这时逆介电常数就是一种物理量，而表示电光性的电光系数 r_{ijk} 和 g_{ijkl}，表示光弹性的压光系数 π_{ijkl} 或弹光系数 p_{ijkl} 就是物质常数了．

现将表 6-1 中用一秩张量表示的热电系数 $\boldsymbol{p}$ 说明如下．某些晶体有这样的特性：当温度 T 改变 ΔT 时，该晶体会产生电极化矢量 $\boldsymbol{P}$；或者若晶体内已存在自发的电极化矢量(当正电荷的质心与负电荷的质心位置不同时，晶体内就存在电偶极矩，而单位体积内的电偶极矩就是电极化矢量)，温度的变化 ΔT 会引起晶体的电极化矢量 $\boldsymbol{P}$ 改变 $\Delta\boldsymbol{P}$:

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \quad 或 \quad \Delta\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}\Delta T \tag{6-38}$$

这种现象叫热电效应，系数 $\boldsymbol{p}$ 就叫热电系数．

§6-2 晶体对称性对晶体物理性能的影响[1]

在§6-1 中我们已指出，用一秩张量描述的物理性能，例如热电系数 p_i，有三个独立分量；用对称二秩张量描述的物理性能，例如热膨胀系数 α_{ij} 和介电常数 κ_{ij} 等等，有 6 个独立分量；用三秩张量描述的物理性能，例如压电系数 d_{ij}，有 18 个独立分量；用四秩张量描述的物理性能中，弹性顺度系数 s_{mn} 和弹性劲度系数 c_{mn} 各有 21 个独立分量，而压光系数 π_{mn} 和弹光系数 p_{mn} 则各有 36 个独立分量．这一节我们将要指出，晶体的宏观对称性（点群的对称性）要求晶体的物理性能也具有相应的对称性，从而使得物理性能的张量的某些分量为零，另一些分量互相相等或互相有一定的联系．

6-2-1 Neumann 原理

研究晶体的对称性对晶体性能的影响的关键是下述叫做 Neumann 原理的基本假设：晶体的任何物理性能的对称元素必须包括该晶体的点群的对称元素．或者说，晶体的任何物理性能必须具有该晶体的点群的对称性．

首先解释"物理性能具有某对称性"这句话的含意．晶体的物理性能就是晶体中某些可测量的量之间的关系．例如晶体的介电性能就是晶体内的电场强度 $\boldsymbol{E}$ 与电极化矢量 $\boldsymbol{P}$ 之间的关系，晶体的弹性就是晶体中的均匀应力与均匀应变之间的关系等等．如果我们首先相对于某一在空间中固定的坐标系测量晶体的某一性能 [图 6-1 (a)]，然后对该晶体施以某一操作 $\boldsymbol{W}$，例如绕 c 轴旋转 $2\pi/4$ 角等等．再次测量该性能，测量应沿相对于上述在空间中固定的坐标系中与上次测量时相同的方向进行 [图 6-1 (b)]．如果两次测量的结果是一样的，我们就说该晶体的该种物理性能具有与这操作 $\boldsymbol{W}$ (在上例中即绕 c 轴旋转 $2\pi/4$ 角) 相应的对称性．

我们还可以用另一种方法检验晶体的某物理性能是否具有某种对称性，例如，检验是否具有四次旋转轴．这方法是：让晶体固定不动，而对测量系统施以某种操作 $\boldsymbol{W}^{-1}$．例如，先测沿空间中 x_1 方向的电场强度 E_1 和沿 x_2 方向的极化矢量 P_2，见图 6-1 (a)，按式 (6-10) 可得到极化率的一个分量 χ_{21}．然后对测量系统施以一个对称操作 $\boldsymbol{W}^{-1}$ (例如绕沿 c 方向的 4 次轴顺时针转 90°)，测出沿 x_1' 方向的电场 E_1' 与沿 x_2' 方向的极化矢量 P_2'

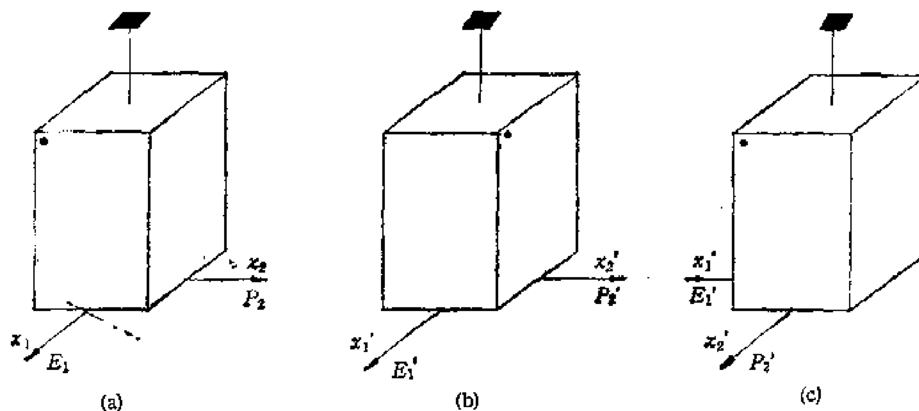


图 6-1 说明 Neumann 原理.
若晶体具有对称性 $\boldsymbol{W}$，则 $\chi_{21}'=\chi_{21}$. (a) 由 E_1 与 P_2 的测量值可得 χ_{21}; (b) 对试样施以操作 $\boldsymbol{W}$ 后，由 E_1' 与 P_2' 的测量值可得 χ_{21}'; (c) 对测量系统施以操作 $\boldsymbol{W}^{-1}$ 后，由 E_1' 与 P_2' 的测量值也可得 χ_{21}'

之间的关系，见图 6-1 (c). 据此得到极化率的分量 χ_{21}'. 按式 (6-17)

$$\chi_{21}' = \sum_{mn} Q_{2m} P_{n1} \chi_{mn}$$

如果 $\chi_{21}=\chi_{21}'$，即把测量仪器施以对称操作 $\boldsymbol{W}^{-1}$ 前后所得的极化率一样，我们就说该晶体的极化率这一物理性能具有操作 $\boldsymbol{W}$ 所描述的对称性(例如沿 $\mathbf{c}$ 方向的 4 次轴).

必须指出，Neumann 原理只是说晶体的物理性能的对称性必须包括该晶体的点群的对称性，并不是说两者的对称性相同. 在很多情况下，晶体的物理性能具有比它的点群更高的对称性. 例如，晶体的介电性能、导电性能等等用联系两个矢量 p_i 与 q_j 的二秩张量 T_{ij} 表示的物理性能

$$p_i = \sum_j T_{ij} q_j \tag{6-39}$$

总是具有对称中心，而不论该晶体的点群是否中心对称的. 这是因为，如果我们对两个待测物理量皆施以倒反操作，即 p_i 变换成 $-p_i$，q_j 变换成 $-q_j$，则仍有

$$-p_i = \sum_j T_{ij}(-q_j)$$

即联系这两个待测量的系数 T_{ij} 不变，按上一段的叙述，用二秩张量 T_{ij} 描述的物理性能就具有对称中心.

6-2-2 一秩张量

式 (6-38) 中的热电系数 p_i 是一秩张量的代表. 按 Neumann 原理，p_i 应具有晶体的点群的对称性. 由此可立即得出结论：任何具有对称中心的晶体都不可能有热电效应. 这是因为倒反操作 $T=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$ 把 $\boldsymbol{p}=(p_1, p_2, p_3)$ 变换成 $\boldsymbol{p}'=(-p_1, -p_2, -p_3)=-\boldsymbol{p}$，若晶体具有对称中心，就要求 $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}'=-\boldsymbol{p}$，故 $\boldsymbol{p}=0$. 其

次，稍加考虑便可知，热电效应引起的电极化矢量只能沿晶体中带极性的唯一性方向，也就是这样的方向，当我们对此晶体施以它的点群中的任一个对称操作时，这方向的位置不变，而且指向也不变。例如，点群 $2(C_2)$，$3(C_3)$，$4(C_4)$，$6(C_6)$ 中的旋转轴就是带极性的唯一性方向。又如，点群 $m(C_{1h})$ 中平行于镜面的任何方向都是带极性的唯一性方向。

现依次考虑表 4-4 所列 21 个不含对称中心的晶类中的热电矢量 $\boldsymbol{p}=(p_1, p_2, p_3)$ 的方向及其分量如表 6-2 所示。

表 6-2 不含对称中心的晶类中的热电矢量

晶系	晶类	热电矢量 $\boldsymbol{p}=(p_1, p_2, p_3)$
三斜	1	(p_1, p_2, p_3)，$\boldsymbol{p}$ 不受对称性限制
单斜 (x_2 平行于 2 次轴)	2	$(0, p, 0)$，$\boldsymbol{p}$ 平行于 2 次轴
	m	$(p_1, 0, p_3)$，$\boldsymbol{p}$ 平行于镜面
正交	$mm2$	$(0, 0, p)$，$\boldsymbol{p}$ 平行于 2 次轴
	222	$(0, 0, 0)$，$\boldsymbol{p}$ 不可能存在
四方、 三角、 六角	4，$4mm$， 3，$3m$， 6，$6mm$	$(0, 0, p)$，$\boldsymbol{p}$ 平行于主轴
	$\bar{4}$，$\bar{4}2m$，422， 32， $\bar{6}$，$\bar{6}m2$，622	$(0, 0, 0)$，$\boldsymbol{p}$ 不可能存在
立方	23，432，$\bar{4}3m$	$(0, 0, 0)$，$\boldsymbol{p}$ 不可能存在

由表 6-2 可知，仅下列 10 个晶类可能具有热电性：

1，2，m，$mm2$，3，$3m$，4，$4mm$，6，$6mm$。习惯上称它们为极性晶类。

以上讨论也适用于流体静压力导致的压电效应，因为流体静压力也是零秩张量（标量）。

铁电体与热电晶体有某些关系，也可能自发极化。铁电体与热电晶体不同之处是，在足够大的电场作用下，其自发极化矢量可以反向。因此，铁电体的极化强度与外电场的关系曲线是一个有滞后现象的电滞迴线。这一特性类似于铁磁性材料中的磁滞迴线。"铁电体"的名称即由此而来，虽然铁电体中并不含铁。铁电体也必须属于上述十种极性晶类之一。

6-2-3 二秩张量

现在用直接检查法来探讨各晶类的点对称操作对其二秩张量物理性能的影响。直接检查法是利用 § 6-1 中关于张量的定义，即：当坐标变换时，一秩张量（矢量）的分量象坐标 x_i 一样地变换，二秩张量的分量象相应的两个坐标的乘积一样地变换，三秩张量的分量象相应的三个坐标的乘积一样地变换，等等。若坐标系的变换恰为该晶体的某一种对称操作，则按 Neumann 原理，变换前张量的某分量应与变换后张量的同一分量相等。

先考虑点群 $2(C_2)$，它包含两个对称操作：全同操作 $1(E)$ 和 $2(C_2)$。由附录 1 可

知，2[010] 操作的变换矩阵是 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$，这就是式(6-1d)中的 Q_{ij} 构成的矩阵，即 $Q_{11}=Q_{33}=-1$，$Q_{22}=1$，其余 $Q_{ij}=0$。因此，坐标变换公式(6-1d)应具体化为

$$\left.\begin{aligned} x_1' &= -x_1 \\ x_2' &= x_2 \\ x_3' &= -x_3 \end{aligned}\right\} \tag{6-40}$$

而对称二秩张量 T_{ij} 的分量的变换公式(6-17)则具体化为

$$\left.\begin{aligned} T_{11}' &= T_{11} \\ T_{22}' &= T_{22} \\ T_{33}' &= T_{33} \\ T_{23}' &= -T_{23} \\ T_{31}' &= T_{31} \\ T_{12}' &= -T_{12} \end{aligned}\right\} \tag{6-41}$$

实际上没有必要按式(6-17)计算出式(6-41)，而可直接由式(6-40)得到

$$\left.\begin{aligned} x_1'x_1' &= x_1x_1 \\ x_2'x_2' &= x_2x_2 \\ x_3'x_3' &= x_3x_3 \\ x_2'x_3' &= -x_2x_3 \\ x_3'x_1' &= x_3x_1 \\ x_1'x_2' &= -x_1x_2 \end{aligned}\right\} \tag{6-42}$$

然后按照"二秩张量的分量象相应的两个坐标的乘积一样地变换"的原理，由式(6-42)可立即得到式(6-41)。

再由 Neumann 原理，应该有

$$T_{ij}' = T_{ij} \tag{6-43}$$

对比式(6-41)与(6-43)立即可得

$$T_{23} = T_{12} = 0 \tag{6-44}$$

即晶类 $2(C_2)$ 的任意二秩张量物理性能只有四个独立分量。

再考虑晶类 $222(D_2)=\{1, 2[100], 2[010], 2[001]\}$。其中操作 2[010] 的结果已如上述，2[100] 的变换效果是 $x_1\to x_1$，$x_2\to -x_2$，$x_3\to -x_3$。因此，$x_1^2\to x_1^2$，$x_2^2\to x_2^2$，$x_3^2\to x_3^2$，$x_1x_3\to -x_1x_3$，这意味着 $T_{11}'=T_{11}$，$T_{22}'=T_{22}$，$T_{33}'=T_{33}$，$T_{13}'=-T_{13}$，故 $T_{13}=0$。在此没有必要考虑点群 $222(D_2)$ 中的操作 2[001]，因为 2[001] = (2[100])(2[010]) 是前面已考虑过的两个操作组合成的复合操作，不会再对物理性能的对称性有什么新的影响(参看本章习题 8)。因此，晶类 $222(D_2)$ 的任意二秩张量物理性能只有三个独立分量，即 T_{11}，T_{22} 和 T_{33}。

在 3-1-3 和 4-2-4 节中我们已介绍了生成对称操作(生成元)的概念。某对称群的生成对称操作是这样的一组对称操作：重复施以这些操作就可得到该对称群的全部对称操作。例如，点群 6 中的操作 6^+ 或 6^- 就是该点群的生成对称操作，点群 222 中的任两个操作 2 就是它的一组生成对称操作，点群 $32(D_3)$ 中的操作 $3^+[001]$ 与操作 2[100] 是它的

一组生成对称操作，点群 23 (T) 中的任一个 $3^+\langle 111\rangle$ 与任一个 $2\langle 100\rangle$ 是它的一组生成对称操作，等等．一般说来，4-2-4 节中谈到的某点群的全部生成对称元素的基本操作就构成该点群的一组生成对称操作．当我们检查某点群的对称操作对物理性能张量的影响时，只需考虑该点群的一组生成对称操作的影响．这是因为，我们可以证明：若以张量 $T_{ij\cdots k}$ 表示的某物理性能具有对称操作 $\boldsymbol{W}^a$ 和 $\boldsymbol{W}^b$ 表示的对称性，则必具有复合操作 $\boldsymbol{W}^a\boldsymbol{W}^b$ 表示的对称性（参看本章习题 8）．

以下考虑点群 23(T)．如上所述，这点群虽有 12 个对称操作，我们却只需检查 $3^+[111]$ 和 $2[001]$ 对物理性能张量各分量的影响．$3^+[111]$ 使两坐标的乘积这样变换：$x_1^2\rightarrow x_2^2\rightarrow x_3^2\rightarrow x_1^2$，$x_1x_2\rightarrow x_2x_3\rightarrow x_3x_1\rightarrow x_1x_2$．因此，$T_{11}=T_{22}=T_{33}$，$T_{12}=T_{23}=T_{31}$．$2[001]$ 使两坐标的乘积如下变换：$x_1^2\rightarrow x_1^2$，$x_2^2\rightarrow x_2^2$，$x_3^2\rightarrow x_3^2$，$x_1x_2\rightarrow x_1x_2$，$x_2x_3\rightarrow -x_2x_3$，$x_3x_1\rightarrow -x_3x_1$．因此，$T_{23}=T_{31}=0$．由此可得出结论：点群 23($T$) 的二秩张量物理性能只有一个独立分量，这张量为下列形式：

$$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{11} \end{pmatrix}$$

立方晶系中其它四个点群含有更多的对称操作，但它们对二秩张量物理性能没有新的影响．

下面考虑属于三角与六角晶系的点群，此时情况较为复杂．因为垂直于主轴 c (x_3 轴) 的 x_1 或 x_2 经 3 次轴或 6 次轴旋转操作后并不如上述各例那样变换成某另一个坐标，而是变换成若干个坐标的线性组合．这样，就不能用简单的直接检查法，而必须求助于更有效的解析法．现以操作 $3^+[001]$ 为例说明如下．操作 $3^+[001]$ 的变换矩阵是

$$\boldsymbol{Q}=\begin{pmatrix} -\dfrac{1}{2} & \dfrac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\dfrac{\sqrt{3}}{2} & -\dfrac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6-45}$$

注意，式 (6-45) 不同于附录 1 中所载变换矩阵，因为那里采用的是六角坐标系，这里采用的是正交坐标系．按式 (6-45)，并注意到 Neumann 原理，我们有

$$\left.\begin{aligned} 4T_{11}&=T_{11}-2\sqrt{3}\,T_{12}+3T_{22}\\ 4T_{12}&=\sqrt{3}\,T_{11}-2T_{12}-\sqrt{3}\,T_{22}\\ 4T_{22}&=3T_{11}+2\sqrt{3}\,T_{12}+T_{22}\end{aligned}\right\} \tag{6-46}$$

$$\left.\begin{aligned} 2T_{13}&=-T_{13}+\sqrt{3}\,T_{23}\\ 2T_{23}&=-\sqrt{3}\,T_{13}-T_{23}\end{aligned}\right\} \tag{6-47}$$

$$T_{33}=T_{33} \tag{6-48}$$

张量有几个分量，我们就可以得到几个方程，从而解出张量的各分量．例如，式 (6-46) 是关于 T_{11}，T_{12} 和 T_{22} 的齐次线性方程组，其系数行列式等于零，故有非零解为：$T_{11}=T_{22}$，$T_{12}=0$．式 (6-47) 是关于 T_{13} 与 T_{23} 的齐次线性方程组，其系数行列式不等于零，故无非零解：$T_{13}=T_{23}=0$．这样，点群 3(C_3) 的二秩张量为下列形式：

$$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$$

共有两个独立分量.

32 个晶类的物理性能的分量以矩阵形式列于附录 6，其中对应于 $\boldsymbol{E}$ 与 $\boldsymbol{D}$ 的关系的含有九个分量的 κ 矩阵就是对称二秩张量的代表. 就对称二秩张量而言，32 个晶体学点群可分成五大类，即：(1) 三斜晶系，有六个独立分量；(2) 单斜晶系，有四个独立分量，即三个对角元素和 T_{13}；(3) 正交晶系，有三个独立分量，即三个对角元素；(4) 四方、三角和六角晶系，有两个独立分量，即对角线上的 $T_{11}=T_{22}$ 和 T_{33}；(5) 立方晶系，只有一个独立分量，即对角线上的互相相等的三个分量.

6-2-4 三秩张量

三秩张量物理性能的典型例子是压电系数 d_{ijk}，见式(6-22). 为找出此张量分量之间的关系，我们应考虑在点群的一组生成对称操作的作用下三个坐标的乘积 $x_ix_jx_k$ 如何变换. 显然，倒反操作使 $x_ix_jx_k$ 变换成 $x_i'x_j'x_k'=(-x_i)(-x_j)(-x_k)$，故 $T_{ijk}'=-T_{ijk}$；另一方面，若晶体具有对称中心，按 Neumann 原理，就应该 $T_{ijk}'=T_{ijk}$. 比较这两式可知 $T_{ijk}=0$. 因此，仅 21 个不含对称中心的晶类可能显示压电效应. 下面再举几个例子.

1. 点群 $4(C_4)$，4 次轴平行于 x_3 轴

$$x_1\to x_2,\quad x_2\to -x_1,\quad x_3\to x_3$$

因此

$$\begin{aligned}
&d_{111}\to d_{222}\to -d_{111}, && \therefore\ d_{11}=d_{22}=0\\
&d_{122}\to d_{211}\to -d_{122}, && \therefore\ d_{12}=d_{21}=0\\
&d_{133}\to d_{233}\to -d_{133}, && \therefore\ d_{13}=d_{23}=0\\
&d_{123}\to -d_{213}\to d_{123}, && \therefore\ d_{14}=-d_{25}\\
&d_{131}\to d_{232}\to d_{131}, && \therefore\ d_{15}=d_{24}\\
&d_{112}\to -d_{221}\to -d_{112}, && \therefore\ d_{16}=-d_{26}=0\\
&d_{311}\to d_{322}\to d_{311}, && \therefore\ d_{31}=d_{32}\\
&d_{333}\to d_{333} && \\
&d_{323}\to -d_{313}\to -d_{323}, && \therefore\ d_{34}=-d_{35}=0\\
&d_{312}\to -d_{321}, && \therefore\ d_{36}=0
\end{aligned}$$

这样，晶类 $4(C_4)$ 的压电系数的矩阵形式是

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \circ & \cdot \\ \bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{6-49}$$

式(6-49)中细点表示该分量为零，粗点表示非零分量，两粗点之间的连线表示这两分量的值相等，与粗点相连的圆圈代表的分量数值上同粗点代表的分量相等，但符号相反. 以后还要出现套着的双圆圈 ◎ 表示其值为与之相连的粗点所代表的值的 -2 倍.

2. 点群 432(O)

点群 432(O) 的生成对称操作是任一个 4(C_4)，例如 $4^+[001]$，与任一个 3(C_3)，例如 $3^+[111]$. $4^+[001]$ 操作的结果即式(6-49)，$3^+[111]$ 操作引起的变换是 $x_1 \to x_2 \to x_3 \to x_1$，故

$$d_{311} \to d_{122}, \quad \therefore\ d_{31} = d_{12} = 0;$$

$$d_{333} \to d_{111}, \quad \therefore\ d_{33} = d_{11} = 0;$$

$d_{123} \to d_{231}$，　$\therefore\ d_{14} = d_{25}$，与式(6-49)中的关系 $d_{14} = -d_{25}$ 对比可知 $d_{14} = d_{25} = 0$;

$$d_{131} \to d_{212}, \quad \therefore\ d_{15} = d_{26} = 0.$$

这样，点群 432(O) 的压电系数全部为零，可能具有压电效应的晶类只有 20 个.

3. 三角与六角晶系

如在 6-2-3 节中所述，此时不能用简单的直接检查法，而需用解析法并解齐次线性方程组. 计算过程比较繁琐，但并不难.

附录 6 中描述 $\boldsymbol{D}$ 与 $\boldsymbol{\sigma}$ 的关系的 $(3 \times 6)\boldsymbol{d}$ 矩阵就是压电系数，而描述 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 的关系的 $(6 \times 3)\boldsymbol{d}^t$ 矩阵则是逆压电系数，两者互成转置关系. 值得注意的是，对压电效应而言，20个可能具有压电效应的晶类的压电系数各有其互不相同的特点.

6-2-5　四秩张量

除了属于三角和六角晶系的晶类需用解析法解齐次线性方程组外，其它晶类皆可用直接检查法. 现举二例如下.

1. 点群 $m(C_{1h})$，镜面垂直于 x_2 轴

坐标的足标的变换方式如下：$1 \to 1, 2 \to -2, 3 \to 3$. 因此，四足标的张量分量中每一对足标如下变换：$11 \to 11, 22 \to 22, 33 \to 33, 23 \to -23, 31 \to 31, 12 \to -12$. 相应的二足标的矩阵元素的足标则如下变换：$1 \to 1, 2 \to 2, 3 \to 3, 4 \to -4, 5 \to 5, 6 \to -6$. 这样，写成矩阵形式的弹性系数

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{matrix} \qquad (6\text{-}50)$$

就变换成了

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & -c_{14} & c_{15} & -c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & -c_{24} & c_{25} & -c_{26} \\ & & c_{33} & -c_{34} & c_{35} & -c_{36} \\ & & & c_{44} & -c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & -c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{matrix} \qquad (6\text{-}51)$$

这里我们没有写出矩阵的左下部分，因为这矩阵是对称的．按 Neumann 原理，这两个矩阵应该相等．故点群 $m(C_{1h})$ 的弹性系数呈下列形式：

(6-52)

2．点群 $\bar{4}(S_4)$，4 次倒反轴平行于 x_3 轴

坐标的足标的变换：$1\rightarrow-2$，$2\rightarrow1$，$3\rightarrow-3$．四秩张量的分量的每一对足标的变换：

$11\rightarrow22$，$22\rightarrow11$，$33\rightarrow33$，$23\rightarrow-13$，$31\rightarrow32$，$12\rightarrow-21$．矩阵元素的足标的变换：$1\rightarrow2$，$2\rightarrow1$，$3\rightarrow3$，$4\rightarrow-5$，$5\rightarrow4$，$6\rightarrow-6$．因此，式(6-50)中弹性系数的足标变换成：

$$
\begin{array}{cccccc}
22 & 21 & 23 & -25 & 24 & -26\\
 & 11 & 13 & -15 & 14 & -16\\
 & & 33 & -35 & 34 & -36\\
 & & & 55 & -54 & 56\\
 & & & & 44 & -46\\
 & & & & & 66
\end{array}
\qquad (6\text{-}53)
$$

让式(6-50)与(6-53)相等，立即可得点群 $\bar{4}(S_4)$ 的弹性系数的矩阵形式如下：

(6-54)

附录 6 中描述 ε 与 σ 关系的 (6×6) s 矩阵就是弹性顺度与劲度系数．其中符号 ⊙ 代表的顺度系数 s_{ij} 等于与之相连的粗点的 s_{ij} 值的两倍，但 ⊙ 代表的劲度系数 c_{ij} 则等于与之相连的粗点的 c_{ij} 值；符号×代表的 $s_{ij}=2(s_{11}-s_{12})$，但符号×代表的 $c_{ij}=(c_{11}-c_{12})/2$．

对于四秩张量物理性能，32 个晶类可以分成九种类型：三斜、单斜、正交、六角、立方五个晶系各为一种类型．三角晶系中晶类 3 和 $\bar{3}$ 为一种类型，晶类 32，$3m$ 和 $\bar{3}m$ 为另一种类型．四方晶系中晶类 4，$\bar{4}$ 和 $4/m$ 为一种类型，晶类 422，$4mm$，$\bar{4}2m$ 和 $4/mmm$ 为另一种类型．

以上讨论了满足条件 $s_{mn}=s_{nm}$ 的四秩张量．对称性对于不满足条件 $\pi_{mn}=\pi_{nm}$ 的光弹性系数的影响则与之不同，详见文献[2]，197 页．

§6-3 石英晶体切割方式的选择原则[2,5,6]

前两节介绍了坐标变换时晶体物理性能的分量如何变，还介绍了关于晶体物理性能的对称性的基本知识．现以石英晶体为例说明其应用．

6-3-1 α 石英的物理性能

α 石英的点群是 32，分右旋和左旋两种．按照 §6-2 和附录 6，它的物理性能的特点是：

（1）零秩张量：零秩张量的物理常数可不等于零，例如石英的密度 $\rho = 2650.7\ \mathrm{kg/m^3}$（0℃）．

（2）一秩张量：晶类 32 不是极性晶类，故石英的热电系数 $p_i = 0$．

（3）二秩张量：只有两个独立分量 $T_{11} = T_{22}$ 和 T_{33}．例如：相对介电常数

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \begin{pmatrix} 4.52 & 0 & 0 \\ 0 & 4.52 & 0 \\ 0 & 0 & 4.64 \end{pmatrix}$$

（当频率为 50×10^6—5×10^6 周时）

磁化率

$$\phi = \begin{pmatrix} -1.51 & 0 & 0 \\ 0 & -1.51 & 0 \\ 0 & 0 & -1.52 \end{pmatrix} \times 10^{-5}$$

线膨胀系数

$$\alpha = \begin{pmatrix} 13.71 & 0 & 0 \\ 0 & 13.71 & 0 \\ 0 & 0 & 7.48 \end{pmatrix} \times 10^{-6}/℃$$

（25℃ 时）

导热系数

$$k = \begin{pmatrix} 6.5 & 0 & 0 \\ 0 & 6.5 & 0 \\ 0 & 0 & 11.3 \end{pmatrix} \mathrm{J/(m\cdot s\cdot ℃)}$$

（30℃时）

（4）三秩张量：压电系数只有两个独立分量 $d_{11} = -d_{12}$ 和 $d_{14} = -d_{25}$，其它不为零的分量是 $d_{26} = -2d_{11}$．右旋 α 石英的压电系数 d_{ij} 的测量值如下：

$$d = \begin{pmatrix} -2.3 & 2.3 & 0 & -0.67 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.67 & 4.6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 10^{-12}\ \mathrm{C/N}$$

左旋石英晶体的各 d_{ij} 值则与之反号．按照压电系数 d_{ij} 的定义，上述 d_{ij} 值说明，若沿着右旋 α 石英的 2 次轴（即 [100] 方向，即 x 轴方向）施加 $\sigma_1 = 1\mathrm{kg/cm^2}$（$=9.81\times10^4\mathrm{N/m^2}$）的压缩应力，则沿 x 方向的极化矢量：

$$P_1 = d_{11}\sigma_1 = (-2.3 \times 10^{-12}) \times (-9.81 \times 10^4)$$
$$= 2.3 \times 10^{-7} C/m^2$$

反之，设沿 2 次轴（x 轴）方向加上场强为 $10^4 V/m = 10^4 N/C$ 的电场，则将引起沿 x 轴方向的收缩，收缩应变为

$$\varepsilon_1 = d_{11}E_1 = -2.3 \times 10^{-12} \times 10^4 = -2.3 \times 10^{-8}$$

此外，还会引起沿 y 方向的同样值的伸长

$$\varepsilon_2 = d_{12}E_1 = -d_{11}E_1 = 2.3 \times 10^{-8}$$

和 x 面的切变（垂直于 x 轴的正方形切变成菱形）：

$$\varepsilon_4 = d_{14}E_1 = -0.67 \times 10^{-8}$$

另一方面，y 方向的电场 E_2 则可通过 d_{25} 产生 y 面的切变，并通过 d_{26} 产生 z 面的切变．

（5）四秩张量：只有六个独立分量，即 $T_{11} = T_{22}$，T_{33}，$T_{44} = T_{55}$，T_{12}，$T_{13} = T_{23}$，$T_{14} = -T_{24}$．其它不为零的分量则由以上六个分量决定．对弹性顺度系数 s_{ij} 而言，$s_{56} = 2s_{14}$，$s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$；对弹性劲度系数 c_{ij} 而言，$c_{56} = c_{14}$，$c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$，$\alpha$ 石英的弹性顺度系数 s_{ij} 和弹性劲度系数 c_{ij} 的测量值如下：

$$s = \begin{pmatrix} 12.79 & -1.54 & -1.10 & -4.46 & 0 & 0 \\ -1.54 & 12.79 & -1.10 & +4.46 & 0 & 0 \\ -1.10 & -1.10 & 9.56 & 0 & 0 & 0 \\ -4.46 & 4.46 & 0 & 19.78 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 19.78 & -8.92 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -8.92 & 28.65 \end{pmatrix}$$

$\times 10^{-12} m^2/N$（在 25℃ 测量）

$$c = \begin{pmatrix} 86.05 & 4.85 & 10.45 & 18.25 & 0 & 0 \\ 4.85 & 86.05 & 10.45 & -18.25 & 0 & 0 \\ 10.45 & 10.45 & 107.1 & 0 & 0 & 0 \\ 18.25 & -18.25 & 0 & 58.65 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 58.65 & 18.25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 18.25 & 40.5 \end{pmatrix}$$

$\times 10^9 N/m^2$

以上坐标系的选取都按照附录 6 所述规则，即 x 轴平行于 2 次轴，z 轴平行于 3 次轴，y 轴与它们垂直，见图 6-2．

6-3-2 振动模式与压电活性

在超声波探伤仪和超声波诊断设备中，常采用石英晶体制成的压电元件，把电振荡转变成机械振荡．为此，需要把石英晶体切割成垂直于 x 方向（即垂直于 2 次轴）的薄片（0° x 切石英），薄片两面敷以电极，见图 6-2．在这两极施加交变电场 E_1 就会沿厚度方向（x 方向）产生交变的伸缩弹性振动（$\varepsilon_1 = d_{11}E_1$）．当压电元件制成的探头与被探伤的工件或人体待诊部位耦合良好时，就能在工件或人体内产生相应的振动——超声波．由

于 d_{22} 和 d_{33} 都为零，若把石英晶体切割成垂直于 y 或 z 方向的薄片并沿 y 或 z 方向加上电场，都不会产生沿厚度方向的伸缩弹性振动。但由于 $d_{25}\neq 0$，$d_{26}\neq 0$，y 切石英可产生 y 面的切变振动和沿 z 面的厚度切变振动。石英晶体的切割方式很多，究竟采用何种切割方式，首先决定于我们需要那种振动模式。

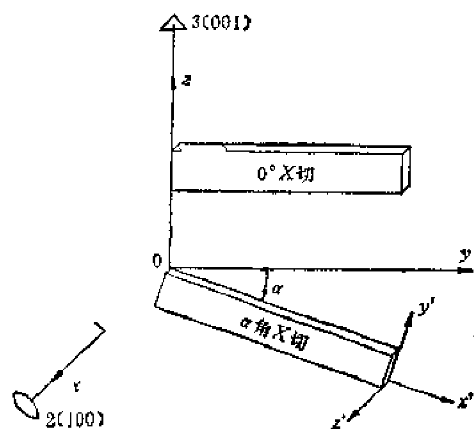


图 6-2　石英片的坐标系

如果我们引入一套固定在石英切片上的坐标系 $x'y'z'$，见图 6-2，让 x' 轴沿石英片长度方向，y' 轴沿宽度方向，z' 轴沿厚度方向；若这一套晶片坐标系相对于石英晶体的坐标系 xyz 的关系是

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \qquad (6\text{-}55)$$

我们就可利用式(6-17)计算出相对于晶片坐标系的压电系数 d'_{ij}。例如，设晶片厚度方向 z' 平行于 x 轴即 [100] 方向，长度方向从 y 方向（即 [010] 方向）绕 x 轴顺时针旋转 α 角（以下简称为 α 角 x 切石英），则坐标变换矩阵

$$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (6\text{-}56)$$

此时晶片坐标系中的压电系数 d'_{31} 可按下式计算：

$$\begin{aligned} d'_{31} = d'_{311} &= \sum_{ijk} Q_{3i}Q_{1j}Q_{1k}d_{ijk} \\ &= \cos^2\alpha d_{122} - \cos\alpha\sin\alpha(d_{123}+d_{132}) + \sin^2\alpha d_{133} \\ &= -d_{11}\cos^2\alpha - d_{14}\cos\alpha\sin\alpha \end{aligned} \qquad (6\text{-}57)$$

d'_{31} 表示沿 α 角 x 切石英晶片厚度方向（z' 方向）的电场引起的沿晶片长度方向（x' 方向）的应变。图 6-3 表示 d'_{31} 值随 α 角的变化。由图显见，当 $\alpha = 5°$ 时的 d'_{31} 值最大，远远大于 $\alpha = -18.5°$ 时的 d'_{31} 值。为了获得较大的压电效应，应该采用压电系数较大的切角，即压电活力较大的切角。但有时还必须兼顾其它性能，如振动模式要单纯（见 6-3-3 节）和频率温度特性（见 6-3-4 节）等。

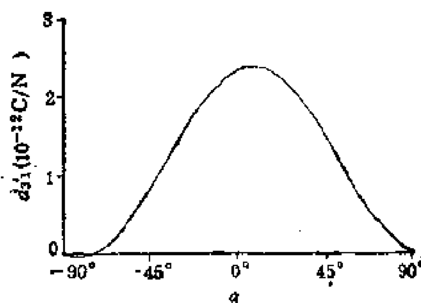


图 6-3　α 角 x 切石英晶片的压电系数 d'_{31} 随角度 α 的变化

6-3-3　纯纵振动的获得——$-18.5°$ x 切石英

设石英片的厚度极薄，宽度也比较小，但很长。若采用图 6-2 所示石英片坐标系，并在垂直于厚度方向的两面敷上电极，就可加上电压而产生沿 z' 方向的电场 E_3。由于晶片极薄，电场 E_3 可以认为是与 x'，y'，z' 无关的常量，即

$$\frac{\partial E_3}{\partial x'}=\frac{\partial E_3}{\partial y'}=\frac{\partial E_3}{\partial z'}=0$$

而且应力的各分量 σ_{ij} 也不应沿厚度方向 (z') 而变化. 在石英晶片的垂直于 z' 的表面是无应力的:

$$\sigma_{33}=\sigma_{13}=\sigma_{23}=0$$

因而整个试样内

$$\sigma_{33}=\sigma_{13}=\sigma_{23}=0$$

用一个足标的应力分量,以上关系可记为

$$\sigma_3=\sigma_5=\sigma_4=0$$

类似地,试样的宽度也远小于其长度,所以有

$$\sigma_{22}=\sigma_{32}=\sigma_{12}=0$$

即

$$\sigma_2=\sigma_4=\sigma_6=0$$

这样,在一级近似条件下,细长晶片内不为零的应力分量仅仅是沿长度方向(x' 方向)的正应力 σ_1。

如果石英晶片的压电系数 $d'_{31}\neq 0$, 则沿 z' 方向 (厚度方向) 的电场 E_3 将产生沿 x' 方向(长度方向)的应变 ε_1:

$$\varepsilon_1=d'_{31}E_3$$

就可用加在晶片电极上的交变电压激励沿晶片长度方向的纵振动,这种沿长度方向(x' 方向)的伸缩振动模式的频率为

$$f_n=\frac{n}{2l}\cdot\frac{1}{\sqrt{\rho s'_{11}}}\qquad n=1,3,5,\cdots \tag{6-58}$$

式中 l 为晶片的长度, ρ 为石英晶体的密度, $f_1, f_3, f_5,\cdots$ 分别称为基频、三次泛音频率、五次泛音频率,……。

用长度方向沿着石英 y 方向的 $0°x$ 切石英晶片, 即 $z'/\!/x$, $x'/\!/y$, $y'/\!/z$, 见图 6-2, 就可得到沿石英晶片长度方向的纵振动,因为按式 (6-57) 我们有

$$d'_{31}=d_{12}=-d_{11}=2.3\times 10^{-12}\,\mathrm{C/N}$$

但用 $0°x$ 切石英片得不到较纯的纵振动. 由于弹性顺度系数

$$s'_{61}=s'_{16}=2s'_{1112}=2\cdot s_{2223}=s_{24}=4.46\times 10^{-12}\mathrm{m^2/N}$$

不为零,沿 x' 方向的应力可以引起沿 z' 面的切变,也就是使晶片表面 (z' 面) 由矩形畸变成菱形的面切变,从而激励了面切变模式并进而激励其它模式的振荡.

为了得到较纯的纵振动,让我们探讨弹性顺度系数 s'_{16} 随 α 如何变化, 从而可知道当 α 取何值时石英切片的弹性系数 s'_{16} 的值为零. 为此先把 s'_{16} 变换成四个足标的张量分量的形式:

$$s'_{16}=2\cdot s'_{1112}$$

再由式 (6-17) 可得

$$\begin{aligned}s'_{1112}&=\sum_{i,j,k,l}Q_{1i}Q_{1j}Q_{1k}Q_{2l}S_{ijkl}\\&=\cos^3\alpha(\sin\alpha\cdot s_{2222}+\cos\alpha\cdot s_{2223})\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&-\cos^2\alpha\sin\alpha(\sin\alpha\cdot s_{2232}+\cos\alpha\cdot s_{2233})\\
&-\cos^2\alpha\sin\alpha(\sin\alpha\cdot s_{2322}+\cos\alpha\cdot s_{2323})\\
&+\cos\alpha\sin^2\alpha(\sin\alpha\cdot s_{2332}+\cos\alpha\cdot s_{2333})\\
&-\cos^2\alpha\sin\alpha(\sin\alpha\cdot s_{3222}+\cos\alpha\cdot s_{3223})\\
&+\cos\alpha\sin^2\alpha(\sin\alpha\cdot s_{3232}+\cos\alpha\cdot s_{3233})\\
&+\cos\alpha\sin^2\alpha(\sin\alpha\cdot s_{3322}+\cos\alpha\cdot s_{3323})\\
&-\sin^3\alpha(\sin\alpha\cdot s_{3332}+\cos\alpha\cdot s_{3333})\\
=\;& s_{2222}(\cos^3\alpha\cdot\sin\alpha)+s_{2223}(\cos^4\alpha-3\cos^2\alpha\cdot\sin^2\alpha)\\
&-s_{2233}(\cos^3\alpha\cdot\sin\alpha-\cos\alpha\sin^3\alpha)\\
&-s_{2323}[2(\cos^3\alpha\sin\alpha-\cos\alpha\sin^3\alpha)]\\
&-s_{3333}(\cos\alpha\cdot\sin^3\alpha)
\end{aligned}
$$

把四足标的 s_{ijkl} 变成两足标的 s_{mn}，注意到 $s'_{16}=2s'_{1112}$，$s_{11}=s_{22}=s_{2222}$，$s_{33}=s_{3333}$，$s_{14}=-s_{24}=-2s_{2223}$，$s_{13}=s_{23}=s_{2233}$ 和 $s_{44}=s_{55}=4s_{2323}$，得

$$
\begin{aligned}
s'_{16}=&-2s_{33}\cos\alpha\cdot\sin^3\alpha+2s_{11}\cos^3\alpha\cdot\sin\alpha-s_{14}(\cos^2\alpha\\
&-3\sin^2\alpha)\cos^2\alpha-(s_{55}+2s_{13})(\cos^2\alpha-\sin^2\alpha)\cos\alpha\sin\alpha
\end{aligned}
\qquad (6\text{-}59)
$$

图 6-4 是按式(6-59)计算出的 α 角 x 切石英片的弹性系数 s'_{16}（它反映沿晶片长度方向的纵振荡引起的绕晶片厚度方向的剪切振荡，即面切变模式的振荡的强弱)随 α 角的变化曲线．由图可见，当 $\alpha\cong-18.5°$ 和 $\alpha=43°$ 时 $s'_{16}=0$．这表明，在这两个角度附近，x' 方向的伸缩与 z' 平面的切变之间的耦合很小或等于零．$-18.5°$ x 切型就是根据这个结果而设计的，此时压电系数 d'_{31} 仍有不太小的值，见图 6-3．

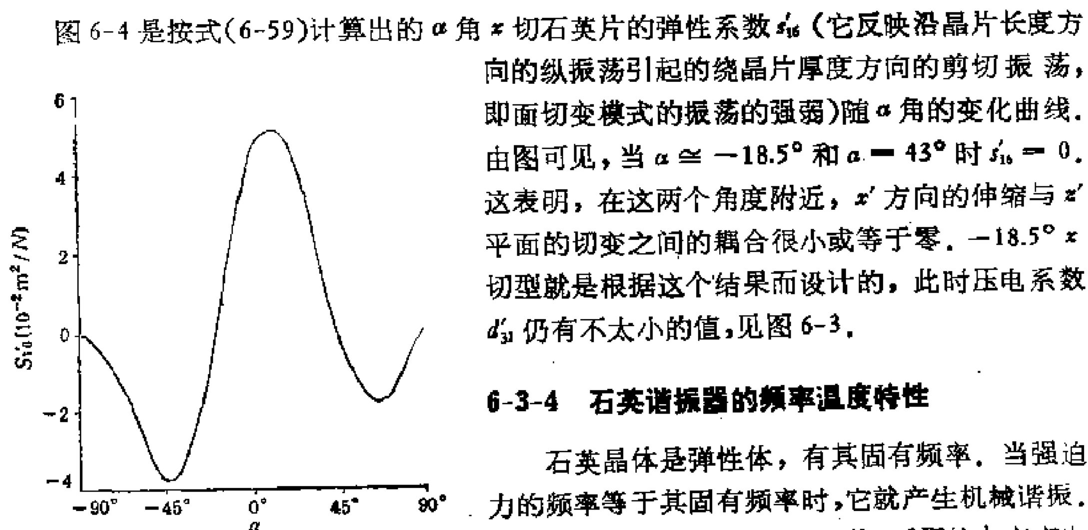


图 6-4　s'_{16} 随角度 α 的变化

6-3-4　石英谐振器的频率温度特性

石英晶体是弹性体，有其固有频率．当强迫力的频率等于其固有频率时，它就产生机械谐振．另一方面，石英晶体又是压电体，可用输入交变电讯号的方法通过逆压电效应使之产生机械谐振．机械谐振又可通过正压电效应而输出电讯号．在石英晶片上敷以电极并装上支架、外壳后就构成石英谐振器．石英谐振器广泛用于军事通讯设备、彩色电视机的同步电路和电子钟表中．这些应用都要求石英谐振器的谐振频率非常稳定，基本上不随温度而变化．

由式(6-58)可知，谐振频率 f 与石英晶体的密度 ρ，晶片尺寸和弹性常数等因素有关，这些参数又都是随温度 T 变化的．石英晶体的线膨胀系数 α 见 6-3-1 节．由它就可按式(6-17)计算出晶片的任意方向的尺寸随温度的变化．例如，与石英[0001]方向(即 z 轴)成 θ 角的方向上的线膨胀系数(见习题 12)

$$
\alpha_\theta=\alpha_{11}\sin^2\theta+\alpha_{33}\cos^2\theta \qquad (6\text{-}60)
$$

由于密度 $\rho=m/V$，密度温度系数(密度随温度的相对变化)

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial T}=-\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}=-(2\alpha_{11}+\alpha_{33}) \tag{6-61}$$

可由线膨胀系数确定，且与晶片切割方式无关.

表 6-3 石英的弹性顺度系数温度系数与弹性劲度系数温度系数（参考温度 $T_0=25$℃）

足标 ij	$\frac{1}{s_{ij}}\frac{\partial s_{ij}}{\partial T}$ (10^{-6}/℃)	$\frac{1}{c_{ij}}\frac{\partial c_{ij}}{\partial T}$ (10^{-6}/℃)
11	15.5	−48.5
33	140	−160
12	−1370	−3000
13	−166	−550
44	210	−177
66	−145	178
14	134	101

表 6-3 列举了 25℃ 时石英的弹性顺度系数 s_{ij} 与弹性劲度系数 c_{ij} 的温度系数 $\frac{1}{s_{ij}}\cdot\frac{\partial s_{ij}}{\partial T}$ 与 $\frac{1}{c_{ij}}\cdot\frac{\partial c_{ij}}{\partial T}$. 由这些系数就可按式(6-17)计算出任意切割石英晶片的弹性顺度系数温度系数 $\frac{1}{s'_{ij}}\frac{\partial s'_{ij}}{\partial T}$ 和弹性劲度系数温度系数 $\frac{1}{c'_{ij}}\frac{\partial c'_{ij}}{\partial T}$. 例如，类似于式(6-59)可以推导出下列表达式(见习题 15):

$$s'_{11}=s_{11}\cos^4\alpha+s_{33}\sin^4\alpha+(s_{44}+2s_{13})\cos^2\alpha\sin^2\alpha+2s_{14}\cos^3\alpha\sin\alpha \tag{6-62}$$

现仍以 α 角 x 切石英为例说明如何选择切型获得较好的温度稳定性.

由式(6-58)可知频率温度系数

$$\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial T}=\frac{1}{f}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{2l}\cdot\frac{1}{\sqrt{\rho s'_{11}}}\right)$$
$$=-\frac{1}{2}\frac{1}{s'_{11}}\frac{\partial s'_{11}}{\partial T}-\frac{1}{2}\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial T}-\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial T}$$

把式(6-60)至(6-62)代入，注意到式(6-60)中的 $\theta=90°+\alpha$，并利用 6-3-1 节和表 6-3 中的数据，可计算出 α 角 x 切石英晶片沿其长度方向的纵振动频率的温度系数随 α 角的变化关系，见图 6-5. 由图 6-5 可见 $\alpha=5°$ 时的 $5°x$ 切石英晶片的频率温度系数接近于零，而 $-18.5°x$ 切石英的频率温度系数等于 -27×10^{-6}/℃. 正是基于这一原因，同时考虑到 $5°x$ 切型较之 $-18.5°x$ 切型的压电活力较高，长度伸缩振动模式较多采用 $5°x$ 切型.

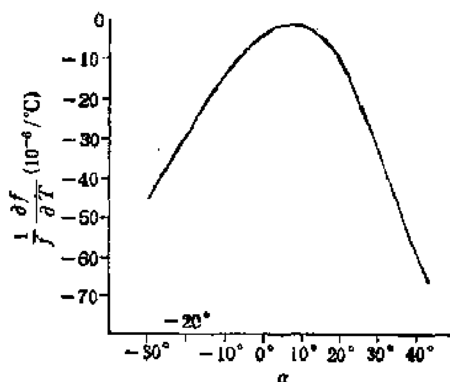


图 6-5 α 角 x 切石英晶片的频率温度系数与切角 α 的关系 ($T_0=25$℃)

石英晶片的切型很多，究竟选择哪种切型，要视所需要的振动模式、对振动模式的纯度的要求、压电活力和频率温度特性而定. 以上我们只举例说明了考虑这些特性的方法. 实际上这些特性往往不能兼顾，而只能抓住主要要求并兼

颇其它特性.

§6-4 晶体的物理性能在点群测定中的应用[7,8]

点群的测定没有固定的程式．如何测定点群决定于：关于待研究的物质已有些什么信息，我们的任务是测定该物质的晶体结构还是只要对该种物质有个初步描述就够了．

若晶体是透明的而且不太小，则光学观察可以很迅速判断它是各向同性（立方晶系）或是单轴晶（属于三角、四方或六角晶系之一）或是双轴晶(三斜、单斜或正交晶系之一)．观察光学性能相对于晶体外形的方向使我们可以猜测该晶体属于什么晶系．

下一步通常是进行单晶体X射线衍射研究．由倒易点的对称性可以测定晶体属于何Laue类；由衍射斑点的系统消光，可以判断晶体属于什么点阵，具有什么平移对称元素(螺旋轴和滑移面)．但这些工作通常不能辨别晶体是否具有对称中心．

为了用X射线衍射方法判断晶体是否具有对称中心，可以用强度统计的方法；在适当的条件下还可以利用反常散射的效应．但本节不打算深入讨论这些问题，而着重讨论晶体物理性能在点群测定中的应用．

在6-2-4节中已经指出，若某晶体显示压电效应，则它不可能是中心对称的，也不可能是432晶类，而只可能是表4-5左起第4栏中除432外的其它20个晶类．但逆命题不成立，某晶体不显示压电效应，我们不能说它的点群就是表4-5中第3栏所列的11个中心对称点群(加上432点群)之一，因为可能该晶体的压电效应太微弱而未被探测出．

在6-2-2节中我们证明了，仅仅十个极性晶类可能有热电效应、铁电性以及流体静压力导致的压电效应．因此，铁电体以及在流体静压力下有压电效应的晶体必为这十个晶类之一．同理，逆命题不成立．

若某晶体的温度的均匀变化会引起电极化矢量改变，就称此晶体是热电晶体，且必属于十个极性晶类之一．但在实践上很难保证晶体内的温度绝对均匀，而晶体内的温度梯度会使晶体产生应变，然后由于压电效应而产生电极化矢量．因此，当改变晶体的温度时所观察到的电极化矢量的变化，既可能是由于热电效应，也可能是由于压电效应．例如石英晶体属于$32(D_3)$晶类，不属于极性晶类，它具有压电效应，无热电性，但却极易显示上述“假”热电性．因此，比较可靠的是把显示热电效应的晶体解释为可显示压电效应的20个晶类之一，而不说它一定属于可显示热电效应的十个极性晶类之一．

另一与点群对称性有关的物理性能是旋光性．若一束平面偏振光沿某些方向通过晶体后其偏振面旋转了，我们就称这晶体是旋光性的．例如属于$32(D_3)$晶类的石英晶体，有些使偏振面沿顺时针方向旋转，另一些则使偏振面逆时针旋转．可以证明，仅仅没有倒反中心的晶体才可能有旋光性．在没有对称中心的21个晶类中也只有15个晶类，即表4-3所列11个第一类点群（没有倒反轴，仅含纯旋转转轴）的晶体，加上晶类$m(C_{1h})$，$mm2(C_{2v})$，$\bar{4}(S_4)$和$\bar{4}2m(D_{2d})$，才可能有旋光性．但大多数理论上可能显示旋光性的晶体的旋光性都很弱，而且观察旋光性也不容易，除非光束是平行于单轴晶的主轴传播．因此，旋光性在测定点群的工作中用得不普遍．

在§4-5中已介绍过，由X射线衍射花样可以把晶体分成11个Laue类，每一类包含若干个晶类，这些晶类的差别仅在于有或没有对称中心，见表4-5．除强度统计和反常

散射的方法外，本节的方法有助于判断晶体有无对称中心，从而部分补充X射线衍射实验．现将有关情况汇于表 6-4．

表 6-4　点群按某些物理性能的分类

晶系	光学观察	按X射线衍射花样的对称性分类	有压电效应的晶类	极性晶类	旋光性晶类
三斜	双轴晶	1 $\bar{1}$	1	1	1
单斜		2 m $2/m$	2 m	2 m	2 m
正交		222 $mm2$ mmm	222 $mm2$	$mm2$	222 $mm2$
四方	单轴晶	4 $\bar{4}$ $4/m$	4 $\bar{4}$	4	4 $\bar{4}$
		422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	422 $4mm$ $\bar{4}2m$	$4mm$	422 $\bar{4}2m$
三角		3 $\bar{3}$	3	3	3
		32 $3m$ $\bar{3}m$	32 $3m$	$3m$	32
六角		6 $\bar{6}$ $6/m$	6 $\bar{6}$	6	6
		622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	622 $6mm$ $\bar{6}m2$	$6mm$	622
立方	各向同性	23 $m3$	23		23
		432 $\bar{4}3m$ $m3m$	$\bar{4}3m$		432

下面再顺便介绍两个有助于测定点群的方法．一是晶体天然外形的观测．在X射线衍射方法发展之前，这是测定点群的最重要的方法．如果某晶体显示出发育完好的晶面，就可能由晶体的外形得出关于它的点对称性的信息．用光学测角计可以测定直径远小于1mm的晶体的由对称性联系着的一组面，将这些面的极点标在极赤投影图上．尽可能多选些发育情况不同的同一种晶体，测出它们的尽可能多的晶面．在某些情况下，发育完好的晶体的外形的对称性恰对应于一个晶体学点群．例如，当有八个晶面构成双四棱锥时，就唯一地对应于一个点群 $4mm$． 在另一些情况下，一种晶形对应于若干个晶体学点群．例如，当有四个晶面构成四棱锥时，可能对应于点群 4 或 $4mm$．在后一种情况下，如果一个晶体显示几种晶形，即有几组对称性联系着的面，也有可能唯一地确定点群．例如，若晶体由八个晶面构成，每四个面为一组，呈四棱锥形，两组之间的转角不等于 45°，则可肯定点群为 4．如果晶体的某晶形的面发育得不完好，则它显示的对称性就会低于

实际的点对称性，这是本方法的缺点。

另一个是蚀坑法．把晶体在真空中加热使之挥发，或用适当的腐蚀剂而得到的腐蚀坑由若干平面组成，这些平面反映了受对称性控制的溶解速率．在某一晶面上的蚀坑的形状和方向对应于该晶体的点群的对称性在这晶面上的投影，因而必与十个二维点群之一吻合．国际晶体学表 A 卷[8] 中每个点群的图表（参看本书图 4-9）的第三栏列出了每种晶形的面的对称性，也就是蚀坑显示的晶面的对称性．当外形观测法得不出唯一的结果时，蚀坑法往往可作为其补充判断手段．例如，四棱锥外形可能对应于点群 4 或 $4mm$．如果蚀坑反映出四棱锥的每一面的对称性为 m，则晶体的点群为 $4mm$；如果蚀坑反映出四棱锥的每一面的对称性为 1，则点群为 4．但必须注意，某些互相没有对称关系的晶面的溶解速率可能偶然地相同，使蚀坑显示比该晶体的点群更高的对称性．因此，由蚀坑研究只说该晶体最高可能具有什么点对称性较为稳妥。

习　题

1．已知应力 σ_{ij} 是二秩张量，电极化矢量 $\boldsymbol{P}$ 是一秩张量，试仿照得到式（6-7）的方法证明式（6-22）中的压电系数 d_{ijk} 是三秩张量．

2．试证明：

（1）标量的梯度的分量按式（6-1d）变换，因而是矢量；

（2）r_1 秩张量对 r_2 秩张量的微商是（r_1+r_2）秩张量；

（3）r 秩张量对矢量的二阶微商是（$r+2$）秩张量．

3．试证明具有对称中心的晶体不可能具有一秩张量（矢量）描述的物理性能．

4．试推导晶类 $4(C_4)$ 与 $\bar{4}(S_4)$ 的二秩张量物理性能的各分量的特点．

5．试推导晶类 $6(C_6)$ 与 $\bar{6}(C_{3h})$ 的二秩张量物理性能的各分量的特点．

6．试推导晶类 $2(C_2)$ 当 2 次轴平行于 x_3 轴时，其二秩张量物理性能的各分量的特点，并与 2 次轴平行于 x_2 轴时的情况对比．

7．试推导晶类 $m(C_{1h})$ 当镜面垂直于 x_3 轴时的压电系数矩阵的形式．

8．试证明：若以张量 $T_{ij\ldots k}$ 描述的某物理性能具有对称操作 W^a 和 W^b 表示的对称性，则必具有复合操作 W^aW^b 表示的对称性．

9．磷酸二氢铵晶体（ADP，分子式为 $NH_4H_2PO_4$）的点群是 $\bar{4}2m(D_{2d})$，当 x_1 轴平行于 2 次旋转轴，x_3 轴平行于 4 次倒反轴时，其于 0℃ 时的压电系数的矩阵形式是

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0.17 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.17 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5.17 \end{pmatrix} \times 10^{-11}\mathrm{C/N}$$

试证明晶类 $\bar{4}2m(D_{2d})$ 的压电系数的矩阵形式的确是这样．

10．请愿意复习齐次线性方程组的解法的读者证明晶类 $3(C_3)$ 的压电系数的矩阵形式为

11．试推导出晶类 4 的光弹性系数的矩阵的形式．它与弹性系数的矩阵有何不同？

12．（1）证明式（6-60）；

（2）分别求 $-18.5°$，$0°$，$5°$，$43°$ x 切石英沿长度、宽度与厚度方向的线膨胀系数．

13.(1) 试推导出用 6-3-1 节中给出的 α 石英的介电常数 κ_{11} 与 κ_{33} 计算 α 角 x 切石英的介电常数各分量 κ'_{ij} 值的表达式;

(2) 试计算 $-18.5°$, $0°$, $5°$ x 切石英的介电常数分量 κ'_{ij} 的值.

14.(1) 试证明式(6-57);

(2) 试计算 $-18.5°$, $5°$ 与 $43°$ x 切石英的压电系数 d'_{11} 的值.

15.(1) 试证明式(6-62);

(2) 试计算 $-18.5°$, $5°$ 与 $43°$ x 切石英的弹性系数温度系数 $\frac{1}{s'_{11}}\frac{\partial s'_{11}}{\partial T}$ 的值和频率温度系数 $\frac{1}{f}\cdot\frac{\partial f}{\partial T}$ 的值.

16.试就振动模式、振动模式的纯度、压电活力和频率温度特性四方面比较 $-18.5°$, $0°$, $5°$ 和 $43°$ x 切石英晶片.

参 考 文 献

[1] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford Univ. Press, London and New York, 1960.

[2] 小川智哉著,崔承甲译,应用晶体物理学,科学出版社, 1985 年.

[3] H. J. Juretschke, Crystal Physics, Macroscopic Physics of Anisotropic Solids, W. A. Benjamin, Massachusetts, 1974.

[4] 聂利契夫斯基,张量计算初步及其在力学上的应用,高等教育出版社, 1959 年.

[5] W. P. Mason, Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics, Van Nostrand, New York, 1956.

[6] 秦自楷等编,压电石英晶体,国防工业出版社, 1980 年.

[7] M. J. Buerger, Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometric Features of Crystals, Revised Edition, the MIT Press, Cambridge, Massachusetts, and London, England, 1978.

[8] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry, D. Reidel, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

第七章 空间群的推导

从本章起我们将以三章的篇幅讨论空间群．本章先介绍230种空间群是如何推导出来的，下一章再介绍国际晶体学表所载230种空间群的图表能给我们什么信息，这些信息是怎样得到的．在第九章则介绍空间群的实验测定，空间群在晶体结构测定中的应用以及典型的结构类型．

§7-1 含有平移的操作构成的群[1,2]

7-1-1 实仿射群

实仿射群是所有由点操作(包括纯旋转与非纯旋转)与平移操作组成的复合操作的集合．实仿射群中的某一操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 作用在坐标为 $\boldsymbol{x}$ 的点 X 上就得到坐标为 $\tilde{\boldsymbol{x}}$ 的点 $\tilde{X}$:

$$\tilde{\boldsymbol{x}} = (\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})\boldsymbol{x} = \boldsymbol{W}\boldsymbol{x} + \boldsymbol{w} \tag{7-1}$$

这里 $\boldsymbol{W}$ 表示某一任意量的点操作，$\boldsymbol{w}$ 是任意量的平移．如第一章所述，Seitz 符号 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 的含意就是先施以点操作 $\boldsymbol{W}$，再平移 $\boldsymbol{w}$，它是描述点操作与平移操作组成的复合操作的一种较方便的符号．

现在我们证明，式(7-1)表示的对称操作的集合构成一个群．首先证明封闭性，即两个形如式(7-1)的操作 $(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)$ 与 $(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)$ 的组合(乘积)仍为式(7-1)这样的操作，即

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)\boldsymbol{x} &= (\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{x} + \boldsymbol{w}_1)\\ &= \boldsymbol{W}_2(\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{x} + \boldsymbol{w}_1) + \boldsymbol{w}_2\\ &= (\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1)\boldsymbol{x} + \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{w}_2\\ &= (\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{w}_2)\boldsymbol{x}\end{aligned} \tag{7-2}$$

其中 $\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1$ 是某一平移．因此，式(7-2)表明形如式(7-1)的两操作 $(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)$ 与 $(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)$ 的乘积

$$(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1) = (\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{w}_2) \tag{7-3}$$

仍具有式(7-1)的形式，这样就证明了形如式(7-1)的操作的集合具备封闭性．

显然此集合的单位元(全同操作)是 $(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{0})$，这里 $\boldsymbol{I}$ 是以单位矩阵表示的全同操作，$\boldsymbol{0}$ 代表矢量为零的平移．$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 的逆元是 $(\boldsymbol{W}^{-1}, -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w})$，记作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})^{-1}$，因为按乘法规则式(7-3)我们有

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})(\boldsymbol{W}^{-1}, -\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{w}) = (\boldsymbol{I}, \boldsymbol{0}) \tag{7-4}$$

最后，利用乘法规则式(7-3)可证明结合律:

$$\begin{aligned}&(\boldsymbol{W}_3, \boldsymbol{w}_3)[(\boldsymbol{W}_2, \boldsymbol{w}_2)(\boldsymbol{W}_1, \boldsymbol{w}_1)]\\ &= [\boldsymbol{W}_3(\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{W}_1), \boldsymbol{W}_3(\boldsymbol{W}_2\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{w}_2) + \boldsymbol{w}_3]\\ &= [(\boldsymbol{W}_3\boldsymbol{W}_2)\boldsymbol{W}_1, (\boldsymbol{W}_3\boldsymbol{W}_2)\boldsymbol{w}_1 + \boldsymbol{W}_3\boldsymbol{w}_2 + \boldsymbol{w}_3]\end{aligned}$$

$$= [W_3W_2,\ W_3w_2 + w_3)(W_1,\ w_1)$$

$$= [(W_3,\ w_3)\ (W_2,\ w_2)]\ (W_1,\ w_1) \tag{7-5}$$

这样,式(7-1)描述的对称操作的集合的确构成群,这群被称为实仿射群.

实仿射群有一个由纯平移 $(I,\ t)$ 组成的子群. 可以证明这是个不变子群,因为用实仿射群中的任一操作 $(W,\ w)$ 对纯平移群中的任一操作 $(I,\ t)$ 进行变换:

$$(W,\ w)\ (I,\ t)\ (W,\ w)^{-1} = (I,\ Wt) \tag{7-6}$$

仍为一纯平移. 纯平移子群是实仿射群的一个不变子群这一事实在空间群的研究过程中很重要.

7-1-2 空间群及其与点阵平移群和晶体学点群的关系

为了描述晶体中电子密度的分布,即原子的分布的对称性,不但要考虑相对于晶体中某一固定点的对称操作(点对称操作)和空间点阵(Bravais 点阵)的对称操作(平移),还必须考虑形如式(7-1)的由点对称操作 W 与平移 w 组成的复合操作. 所谓晶体学空间群就是使某个三维周期性的客体(晶体)变换成它自己(复原)的几何对称操作(平移、点对称操作以及这两者的组合)的集合.

空间群是实仿射群的子群. 因为,一方面,如 §1-4 所述,晶体的平移周期性决定了空间群的对称操作 $(W,\ w)$ 中的 W 不能是任意量的旋转操作,而只可能是 1、2、3,4,6 次轴的旋转或旋转倒反(旋转反映)操作. 另一方面,对称操作 $(W,\ w)$ 中的平移量 w 也不能是任意的,它可分解成决定对称元素位置的分量 w_l 和内禀分量 w_g 两部分. 其中位置分量 w_l 决定于坐标原点的选取,而对称操作的内禀平移分量 w_g 则与坐标原点选取无关,表示沿螺旋轴的平移或沿滑移面的滑移,如 §1-3 和 §1-6 所述,w_g 只能取一定的值.

在 §1-1 已经指出,人们可以用点阵来描述晶体的平移周期性. 设点阵的三个不共面的初基平移矢量为 a, b 与 c(a, b 与 c 也就是点阵的初基元胞的三个棱边),则经平移

$$t_j = u_ja + v_jb + w_jc\ \ (u_j,\ v_j,\ w_j\ \text{整数}) \tag{7-7}$$

作用后该晶体不变.

若规定形如式(7-7)的平移操作的结合规则为矢量加法,规定零矢量为全同操作,则形如式(7-7)的平移操作的集合 $T = \{(I,\ t_j)\}$ 构成一个无限群,被称为点阵平移群. 用 Seitz 符号可把点阵平移操作式(7-7)记为 $(I,\ t_j)$. 由于矢量加法遵从交换律,平移群是交换群. 显然,平移群是空间群的一个子群. 下面我们证明空间群的平移群是空间群的一个不变子群:

用空间群中任意一个操作 $(W,\ w)$ 变换平移群中任意一个操作 $(I,\ t_j)$,按式(7-6)可得

$$(W,\ w)\ (I,\ t_j)\ (W,\ w)^{-1} = (I,\ Wt_j) \tag{7-8}$$

这里 $(I,\ Wt_j)$ 仍是一个纯平移操作. 由群的封闭性知它仍为该空间群中的一个对称操作,故 $(I,\ Wt_j)$ 属于这空间群的平移操作. 至此已证明了空间群的点阵平移群是该空间群的一个不变子群.

按 3-3-2 节中的方法,可将空间群 G 展开成它的子群 T 的右陪集如下:

$$G = T + T(W_2,\ w_2) + T(W_3,\ w_3) + \cdots + T(W_h,\ w_h) \tag{7-9a}$$

当然也可将空间群 G 展开成它的平移群子群 T 的左陪集：

$$G = T + (W_2,\ w_2)T + (W_3,\ w_3)T + \cdots + (W_h,\ w_h)T \tag{7-9b}$$

由于 T 是 G 的不变子群，按 3-3-4 节，式 (7-9) 中相应的右陪集与左陪集分别相等

$$T(W_i,\ w_i) = (W_i,\ w_i)T$$

当然上述等号仅意味着这两个集合相同，而集合内的对称操作的顺序可能不同．此外，如 3-3-2 节所述，陪集 $T(W_i w_i)$ 中的任一元 $(I,\ t_i)(W_i, w_i) = (W_i,\ w_i + t_i)$ 都可代替 $(W_i,\ w_i)$ 作为该陪集的代表元．

由于 T 是 G 的不变子群，按 3-3-5 节式 (7-9a) 中每个陪集 T, $T(W_2,\ w_2)$, $\cdots$, $T(W_h,\ w_h)$ 都可看作一个元，它们构成一个 h 阶的群，称为群 G 的商群，即

$$G/T = \{T,\ T(W_2,\ w_2),\ \cdots,\ T(W_h,\ w_h)\} \tag{7-10}$$

下面我们证明：商群 G/T 与集合

$$P = \{1,\ W_2,\ W_3,\ \cdots,\ W_h\} \tag{7-11}$$

同构．这里 P 是商群 G/T 中每个陪集的点操作构成的集合．这就是要证明集合 (7-10) 与集合 (7-11) 两者中的 h 个元一一对应．

一方面，陪集 $T(W_i,\ w_i)$ 中的所有操作的点操作部分都是 W_i，即

$$(I,\ t_i)\ (W_i,\ w_i) = (W_i,\ w_i + t_i)$$

因此，陪集 $T(W_i,\ w_i)$ 对应于集合 P 中的 W_i．

另一方面，我们下面证明，空间群 G 中点操作部分为 W_i 的一切操作都包括在陪集 $T(W_i,\ w_i)$ 中．设 $(W_i,\ t')$ 是空间群 G 中任一个这样的操作，让我们作出复合操作

$$(W_i,\ w_i)\ (W_i,\ t')^{-1} = (I,\ -t' + w_i)$$

这复合操作当然应是空间群 G 中的一个操作，而且其点操作部分为全同操作 I，故是一个点阵平移．因此，t' 与 w_i 的差别仅是某一点阵平移：$t' = w_i + t_i$．这样，上述操作 $(W_i,\ t')$ 具有下列形式：

$$(W_i,\ t') = (W_i,\ w_i + t_i) = (I,\ t_i)\ (W_i,\ w_i)$$

即它包括在陪集 $T(W_i,\ w_i)$ 中．这样，集合 P 中的 W_i 就对应于陪集 $T(W_i, w_i)$．

这样，空间群 G 对其点阵平移群 T(T 是 G 的不变子群) 的商群 G/T 中的元 $T(W_i,\ w_i)$ 与集合 $P = \{1,\ W_2,\ W_3,\ \cdots,\ W_h\}$ 中的元 W_i 一一对应，这里 $i = 1,\ 2,\ \cdots,\ h$．

此外，按式 (7-3)，空间群中两个对称操作的乘积的点操作部分就是这两个对称操作中点操作部分的乘积，因而

$$[T(W_i,\ w_i)]\ [T(W_j,\ w_j)] = T(W_iW_j,\ W_iw_j + w_i)$$

故两个陪集 $T(W_i,\ w_i)$ 与 $T(W_j,\ w_j)$ 的乘积正好与 W_iW_j 对应．可见集合 P 与商群 G/T 同构．既然 G/T 是个群，P 也必然是个群，我们称 P 为空间群 G 的点群．所谓空间群的点群就是让空间群对称操作中的所有平移，包括点阵平移 t_i 与小于初基平移的 w_i，都等于 0 之后剩下的点对称操作的集合．显然，空间群的点群必为 32 个晶体学点群之一，也就是说，P 中的每个点操作都是轴次为 1，2，3，4，6 的纯旋转和非纯旋转操作之一．顺便说一句，在证明 P 与 G/T 之间的同构关系时，实际上我们也就证明了：螺旋轴的轴次与旋转轴的轴次是一样的．

用群论的述语(见 3-3-6 节)可以说,空间群 $\boldsymbol{G}$ 与它的商群 $\boldsymbol{G}/\boldsymbol{T}$ 同态,但 $\boldsymbol{G}/\boldsymbol{T}$ 与空间群的点群 $\boldsymbol{P}$ 同构,所以空间群 $\boldsymbol{G}$ 与它的点群 $\boldsymbol{P}$ 同态. 每一个空间群总是与一个晶体学点群同态的,但与一个晶体学点群同态的空间群可以不只一个,而且往往也不只一个. 这样的空间群相互之间也同态.

显然,一般说来,空间群的点群 $\boldsymbol{P}$ 中的操作不一定是该空间群的对称操作. 例如,设空间群 $\boldsymbol{G}$ 中有个绕 c 轴的螺旋操作 4_1, 即 $\left(4[001], 00\frac{1}{4}\right)$,则 $\boldsymbol{G}$ 的点群 $\boldsymbol{P}$ 中相应的操作是 (4[001], 000), 它不一定是空间群 $\boldsymbol{G}$ 中的对称操作.

空间群可以分成点式空间群与非点式空间群两大类. 空间群 $\boldsymbol{G}$ 按其点阵平移群 $\boldsymbol{T}$ 展开得到的陪集,在适当选择坐标原点时,如果可表为

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{T}+\boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_2,\ \boldsymbol{0})+\cdots+\boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_h,\ \boldsymbol{0})$$

的形式,则这个空间群是点式空间群,即其陪集的代表操作 $(\boldsymbol{I},\boldsymbol{0}),(\boldsymbol{W}_2,\boldsymbol{0}),\cdots,(\boldsymbol{W}_h,\boldsymbol{0})$ 全是点操作,本身就构成一个 h 阶点群(空间群 $\boldsymbol{G}$ 的点群 $\boldsymbol{P}$). 对点式空间群 $\boldsymbol{G}$ 而言, 它的点群 $\boldsymbol{P}$ 的对称操作也正好是空间群本身的对称操作. 若无论如何选择坐标原点, 无论选择陪集中的哪个操作作为它的代表操作 $(\boldsymbol{W}_i,\ \boldsymbol{w}_i)$, 其中总有些 $\boldsymbol{w}_i$ 不等于零,这样的空间群就叫做非点式空间群,其点群的操作中总会有一些不是空间群本身的对称操作. 但是必须注意,如同 § 7-2 与 § 7-4 将要讲到的, 点式空间群也可能有螺旋或滑移操作,它们是由点操作与点阵平移操作两者适当地组合而得到的.

§ 7-2 点式空间群的推导[1,2]

如 7-1-2 节所述,只要适当地选择坐标原点,就可把点式空间群 $\boldsymbol{G}$ 表示为

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{T}+\boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_2,\ \boldsymbol{0})+\boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_3,\ \boldsymbol{0})+\cdots+\boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_h,\ \boldsymbol{0}) \qquad (7\text{-}12)$$

已知平移群 $\boldsymbol{T}$ 是空间群 $\boldsymbol{G}$ 的不变子群, 而式 (7-12) 中的 $\boldsymbol{W}_2,\ \boldsymbol{W}_3,\ \cdots,\ \boldsymbol{W}_h$ 都是空间群 $\boldsymbol{G}$ 的对称操作,因此, 在空间群 $\boldsymbol{G}$ 的点群 $\boldsymbol{P}=\{1,\ \boldsymbol{W}_2,\ \cdots,\ \boldsymbol{W}_h\}$ 中任一元的变换之下,群 $\boldsymbol{T}$ 也是不变的. 根据 3-4-2 节, $\boldsymbol{G}$ 是 $\boldsymbol{T}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 的半直积群,即

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{T}\wedge\boldsymbol{P} \qquad (7\text{-}13)$$

点阵平移群 $\boldsymbol{T}$ 共有 14 种,晶体学点群 $\boldsymbol{P}$ 共有 32 种,它们已分别于第五章与第四章详细讨论过. 因此,可以按照式 (7-12) 或 (7-13) 推导出所有的点式空间群. 当然,并不是对任何一个平移群 $\boldsymbol{T}$, 就可以任选一个晶体学点群 $\boldsymbol{P}$ 按式 (7-13) 构成一个空间群,而只能选这样的点群 $\boldsymbol{P}$, 在 $\boldsymbol{P}$ 中的点操作 $\boldsymbol{W}_i$ 的作用下,用平移群 $\boldsymbol{T}$ 描述的晶体点阵不变,即平移群 $\boldsymbol{T}$ 具有点群 $\boldsymbol{P}$ 所描述的对称性. 实际上, 14 个晶体学 Bravais 点阵就是按此原则由 32 个晶体学点群推导出来的,见第五章表 5-1. 例如,对任一个正交点阵的平移群 $\boldsymbol{T}$ 而言,按表 5-1, $\boldsymbol{P}$ 只可能是 222, $mm2$ 或 mmm. 一般说来, 由 14 个 Bravais 点阵中的任一个点阵出发,在表 5-1 中同一横行找出与此点阵相协调的点群,则此点阵的平移群 $\boldsymbol{T}$ 与这些点群中的任何一个 ($\boldsymbol{P}$) 相乘就得到一个点式空间群.

作为推导点式空间群的一个例子, 我们考虑简单正交点阵. 简单正交点阵具有点群 222, $mm2$ 与 mmm 的对称性,因此,我们可以依次把具有这三种点对称性的客体(例如原子团)放在正交点阵的每个阵点上,放置时必须让这些客体或原子团的对称元素与简单

正交点阵的对称元素重合．例如，当放置点群为 $mm2$ 的客体时，两个镜面的法线以及 2 次轴必须分别平行于简单正交点阵的晶胞的一个棱边．由于点阵的平移周期性，实际上必须在每一阵点处都要这样放置一个同样的原子团．这样得到的晶体结构既具有平移对称性，围绕其每一阵点还具有点群 $mm2$ 的对称性．

图 7-1 说明如何图示一个空间群．图中绘出了一个单胞，其原点位于左上角．我们采用右手坐标系，让基矢 $\boldsymbol{a}$ 大致朝下，$\boldsymbol{b}$ 向右，$\boldsymbol{c}$ 从纸面指向读者．左边的图用圆圈的配置指出在每一阵点处的对称操作的效果．圆圈的含意见 § 1-2 所述．在图 7-1 所示的例子中我们可以看到，圆圈的配置具有对称性 $mm2$，是下列四个对称操作的结果：1，2[001]，m[100] 和 m[010]．这样得到的在对称性上等价的位置叫做一般等效位置．这里再次强调指出，等效位置图中的每个圆圈可代表一个原子，也可代表一组原子．右边的

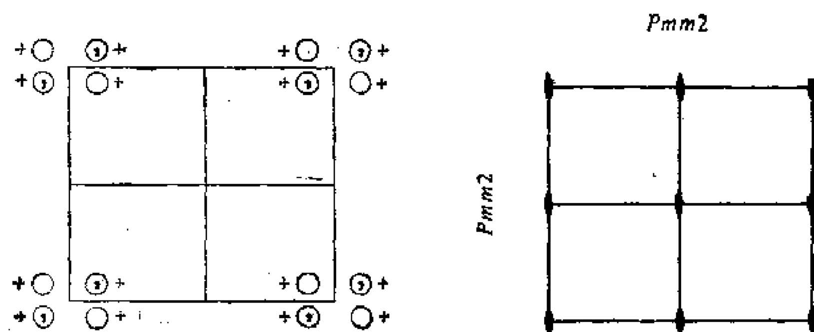
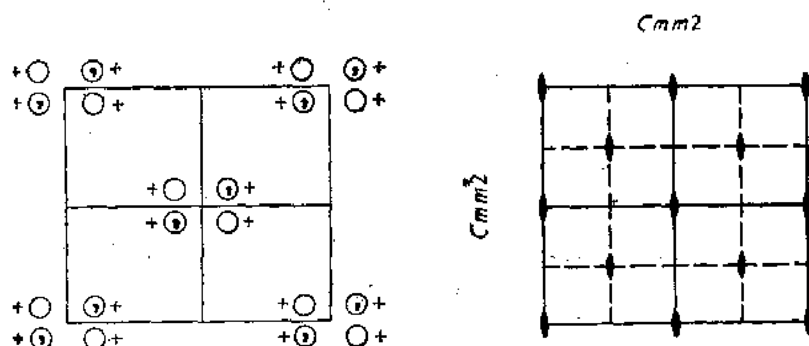
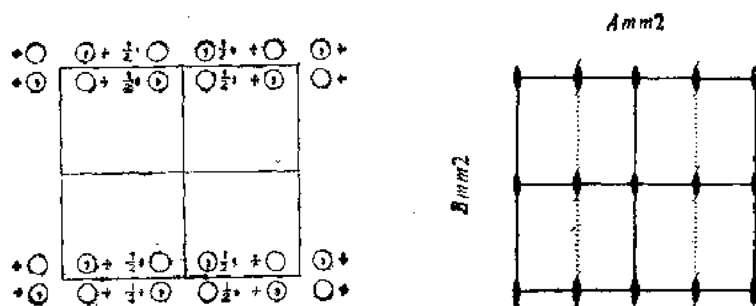


图 7-1 空间群 $Pmm2(C^1_{2v})$ 的等效位置(左图)与对称元素(右图)配置图



(a)



(b)

图 7-2 空间群 $Cmm2$ 与 $Amm2$．(a) $Cmm2$ (C^{11}_{2v})，(b) $Amm2(C^{14}_{2v})$

图指出对称元素的配置，各符号的意义已于 § 1-2 与 § 1-3 说明．我们可看到在原点处的沿 $\boldsymbol{c}$ 轴的 2 次轴和用粗线标出的两张镜面．通过平移对称操作 $(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{a})$，$(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{b})$ 和 $(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$，我们得到围绕图中其它三个阵点的同样的圆圈配置和同样的对称元素的配置．此外，如 § 1-5 所述，点操作与平移组合的结果又产生了一些新对称元素．在图 7-1 中就是位于 $\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{b}/2$ 和 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 处的 2 次轴和较之原镜面分别平移 $\boldsymbol{a}/2$ 与 $\boldsymbol{b}/2$ 而得的镜面．描述这空间群的对称性的 Hermann-Mauguin 符号（HM 符号）是 $Pmm2$，P 表示简单点阵，$mm2$ 描述该空间群的基本对称操作，也就是说，由符号 $mm2$ 我们就可以找出上述四个基本对称操作 1，2[001]，m[100] 和 m[010]．由它们与平移相结合而产生的新的对称操作被称为非基本对称操作．它们未列入空间群的 HM 符号中．这个空间群的 Schoenflies 符号是 C_{2v}^1，它告诉我们与这空间群同态的点群是 C_{2v}，而具有同一点群的不同空间群则用右上角的序号标出．

在简单正交点阵的每个阵点处还可放置适当方向的具有点对称性 $222(D_2)$ 或点对称性 $mmm(D_{2h})$ 的客体，这样得到的两个空间群的对称操作可分别用空间群符号 $P222$ 或 $Pmmm$ 描述．

我们可用同一方法考虑侧心正交点阵，往 C 心正交点阵的每个阵点加上适当方向的具有 $mm2(C_{2v})$ 点对称性的客体．于是围绕任意一个阵点，整个晶体的点对称性都是 $mm2(C_{2v})$．因此，这空间群记为 $Cmm2$，字母 C 表示点阵是 C 心，其余符号描写其余基本操作．这空间群的等效点系与对称元素系图示于图 7-2(a)．与空间群 $Pmm2$ 相比，这里多了一个平移周期 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，它与点操作组合的结果产生了更多的 2 次轴和用虚线标出的滑移面．但对于空间群的描述，这些新的对称元素是非基本的．用类似的方法可

表 7-1　73 个点式空间群

晶　系	Bravais 点阵	空　间　群
三　斜	P	$P1$，$P\bar{1}$
单斜（唯一性轴 b）	P C 或 A	$P2$，Pm，$P2/m$ $C2$，Cm，$C2/m$
正　交	P C，A 或 B I F	$P222$，$Pmm2$，$Pmmm$ $P222$，$Cmm2$，$Amm2^*$，$Cmmm$ $I222$，$Imm2$，$Immm$ $F222$，$Fmm2$，$Fmmm$
四　方	P I	$P4$，$P\bar{4}$，$P4/m$，$P422$，$P4mm$，$P\bar{4}2m$，$P\bar{4}m2^*$，$P4/mmm$ $I4$，$I\bar{4}$，$I4/m$，$I422$，$I4mm$，$I\bar{4}2m$，$I\bar{4}m2^*$，$I4/mmm$
立　方	P I F	$P23$，$Pm\bar{3}$，$P432$，$P\bar{4}3m$，$Pm\bar{3}m$ $I23$，$Im\bar{3}$，$I432$，$I\bar{4}3m$，$Im3m$ $F23$，$Fm3$，$P432$，$F\bar{4}3m$，$Fm3m$
三　角	P R	$P3$，$P\bar{3}$，$P312$，$P321^*$，$P3m1$，$P31m^*$，$P\bar{3}1m$，$P\bar{3}m1^*$ $R3$，$R\bar{3}$，$R32$，$R3m$，$R\bar{3}m$
六　角	P	$P6$，$P\bar{6}$，$P6/m$，$P622$，$P6mm$，$P\bar{6}m2$，$P\bar{6}2m^*$，$P6/mmm$

推导出空间群 $C222$ 与 $Cmmm$ 以及体心与面心正交点阵分别与这三个正交晶系点群组合而得的其它6个空间群. 这样，正交晶系的4种点阵与3种点群组合的结果得到共 $3\times4=12$ 种空间群.考虑点群相对于 Bravais 点阵的取向,还可得到另外的空间群. 本来,正交晶系中的 A 心,B 心与 C 心三种 Bravais 点阵是等价的.但当我们把这些点阵与点群 $mm2(C_{2v})$ 组合时,我们既可让2次轴(我们让此2次轴沿 $\boldsymbol{c}$ 方向)垂直于带心的面,也可让它平行于带心的面.前一种情况下得到空间群 $Cmm2$,后一种情况下得到空间群 $Amm2$ 或 $Bmm2$, 见图 7-2(b). 后两者是等价的,但它们与 $Cmm2$ 在物理上则是不同的空间群.

用这种方法推导出的 73 个点式空间群用其 HM 符号列于表 7-1. 其中加有 * 号的 7 个空间群是考虑到点群的对称元素相对于晶胞的取向后得到的.

§7-3 由点式空间群推导非点式空间群[1-3]

由点式空间群推导非点式空间群的方法是: 把点式空间群中的点操作 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{0})$ 依次换成与它同形的操作 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$, 例如, 2次旋转操作 2 换成 2 次螺旋旋转操作 2_1,操作 4 依次换为 4_1, 4_2, 4_3 等螺旋旋转, 反映 m 换成滑移反映 a, b, c, n 或 d 等等. 抛弃其中不可能的组合, 把其中相同的归并到一起, 就可以推导出全部空间群. 这里没有篇幅, 也没有必要推导 230 种空间群,而只举几个例子说明推导的方法. 关于 230 种空间群的详细推导可参看文献 [2].

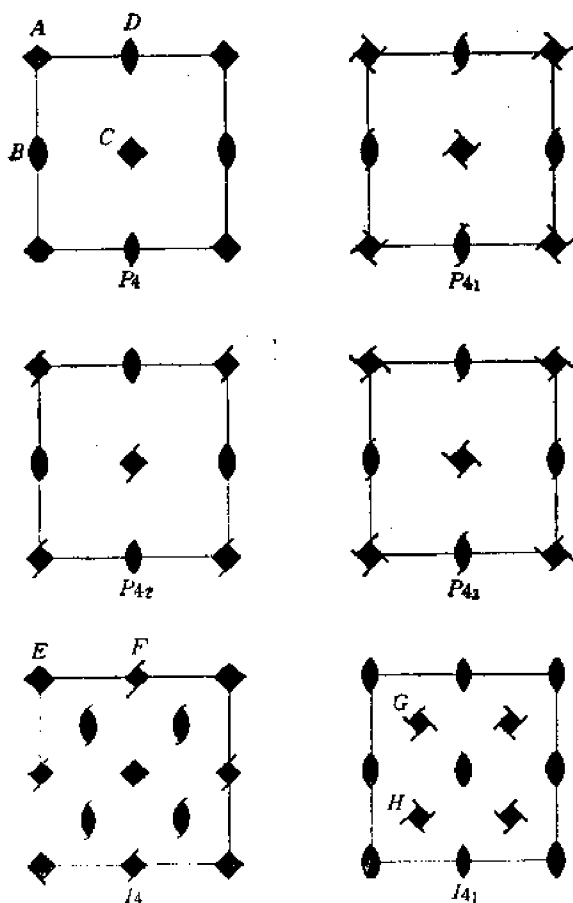


图 7-3 与点群 $4(C_4)$ 同态的空间群的对称元素配置图

7-3-1 与点群 $4(C_4)$ 同态的空间群的推导

表 7-1 中所载与点群 $4(C_4)$ 同态的点式空间群是 $P4$ 与 $I4$. 与 4 次轴同形的轴还有三种 4 次螺旋轴 4_1, 4_2 与 4_3, 依次用它们代替 4 次旋转轴, 可得下列八种组合: $P4$, $P4_1$, $P4_2$, $P4_3$, $I4$, $I4_1$, $I4_2$, $I4_3$. 但深入研究就会发现,其中 $I4$ 与 $I4_2$ 是重复的, $I4_1$ 与 $I4_3$ 也是重复的. 图 7-3 示出了与点群 $4(C_4)$ 同态的六个空间群的对称元素系. 请注意空间群 $I4$ 的对称元素. 按 §1-5 所述旋转与平移组合的定理, 体心平移可分成两部分: $\boldsymbol{w}_l=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 与 $\boldsymbol{w}_g=\boldsymbol{c}/2$. 绕过原点 E 的 4 次轴转 $2\pi/4$ 角与 $\boldsymbol{w}_l$ 组

合的结果是绕过 $\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 点即图中 F 点的轴旋转 $2\pi/4$ 角，再与 $\boldsymbol{w}_g$ 组合即得绕 F 轴的 4_2 螺旋操作 $\left(\text{旋转 } 2\pi/4 \text{ 角并沿转轴平移 } \frac{2}{4}\boldsymbol{c}\right)$. 图 7-3 中全部对称元素都是这样地由基本对称操作与平移周期组合而得。由图 7-3 显见，组合 $I4$ 中已经包含了螺旋轴 4_2，故 $I4 = I4_2$. 由图 7-3 还可知 $I4_1 = I4_3$.

用类似的方法容易推导出与点群 $\bar{4}$, 6, $\bar{6}$, 3, $\bar{3}$ 同态的空间群.

7-3-2 单斜晶系空间群的推导

单斜晶系有两种 Bravais 点阵：简单与侧心. 如果按多数晶体学工作者的习惯取 $\boldsymbol{b}$ 平行于 2 次轴(或垂直于 m)，侧心就是 A 心或 C 心，它们是等价的. 简单单斜与侧心单斜这两种点阵都具有下列三种点群的对称性：$2(C_2)$, $m(C_s$ 或 $C_{1h})$ 和 $2/m(C_{2h})$. 换句话说，用这三种点群的对称操作对简单单斜或侧心单斜点阵代表的平移群进行变换，仍得原有的平移群.因此，可用这两种平移群分别与这三种点群构成半直积而得到 $2\times 3=6$ 种点式空间群，它们是 $P2$, $C2$, Pm, Cm, $P2/m$ 和 $C2/m$，见表 7-1.由它们推导非点式空间群的方法是依次把 2 换成 2_1, m 换成 a, c 或 n. 但需注意：沿 $\boldsymbol{b}$ 方向的 2 次轴与 C 心平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 组合就得到过 $\left(\frac{1}{4},\ 0,\ 0\right)$ 点的平行于 $\boldsymbol{b}$ 的 2_1 螺旋轴，故 $C2=C2_1$; 垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的水平镜面 m 与 C 心平移组合的结果为位于 $y=\frac{1}{4}$ 处的滑移面 a，所以 $Cm = Ca$; 同理 $Cc = Cn$. 因此，与点群 2 同态的全部空间群是 $P2$, $P2_1$, $C2 = C2_1$ 三者；与点群 m 同态的空间群是 Pm, Pc, Cm 和 Cc 四种(因为 Pa, Pc 与 Pn 的差别仅在于基矢的选法不同，而 $Ca = Cm$, 且 $Cn = Cc$)；与点群 $2/m$ 同态的空间群是 $P2/m$, $P2_1/m$, $C2/m$ (包括 $C2_1/m$, $C2/a$, $C2_1/a$), $P2/c$, $P2_1/c$, $C2/c$ (包括 $C2/n$, $C2_1/c$, $C2_1/n$) 共六种. 这样我们就推导出了单斜晶系的全部(共十三种)空间群.

下面举一个单斜空间群的例子，图 7-4 是空间群 $P2_1/c$ (No. 14) 的图. 左上图表示对称元素的配置，右下图表示等效位置的配置. 其它两幅图的意义留待 §8-2 说明. 空间群 $P2_1/c$ 很重要. 六十年代有人统计了 5600 种无机晶体和 3200 种有机晶体，另外还有人在七十年代统计了 4432 种单分子有机晶体，发现约 5%的无机晶体，约 26%的有机晶体，约 37.9%的单分子有机晶体都具有空间群 $P2_1/c$[4].

空间群 $P2_1/c$ 的完全符号是 $P12_1/c1$，由这符号立即知道它有平行于 $\boldsymbol{b}$ 的 2_1 螺旋轴和垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的 c 滑移面. 此外，还可以推断它必然有对称中心. 这一判断可用式 (7-3) 证明如下：

2_1 螺旋旋转操作可记为 $\left(2[010],\ x,\ \frac{1}{2},\ z\right)$，其平移分量中的 $0,\ \frac{1}{2},\ 0$ 是 2_1 螺旋旋转的内禀平移分量，$x,\ 0,\ z$ 是位置分量，表示螺旋轴在 $\frac{x}{2},\ 0,\ \frac{z}{2}$ 处，决定于坐标原点的选取. c 滑移操作可记为 $\left(m[010],\ 0,\ y,\ \frac{1}{2}\right)$，其平移分量中的 $0,\ 0,\ \frac{1}{2}$ 是 c

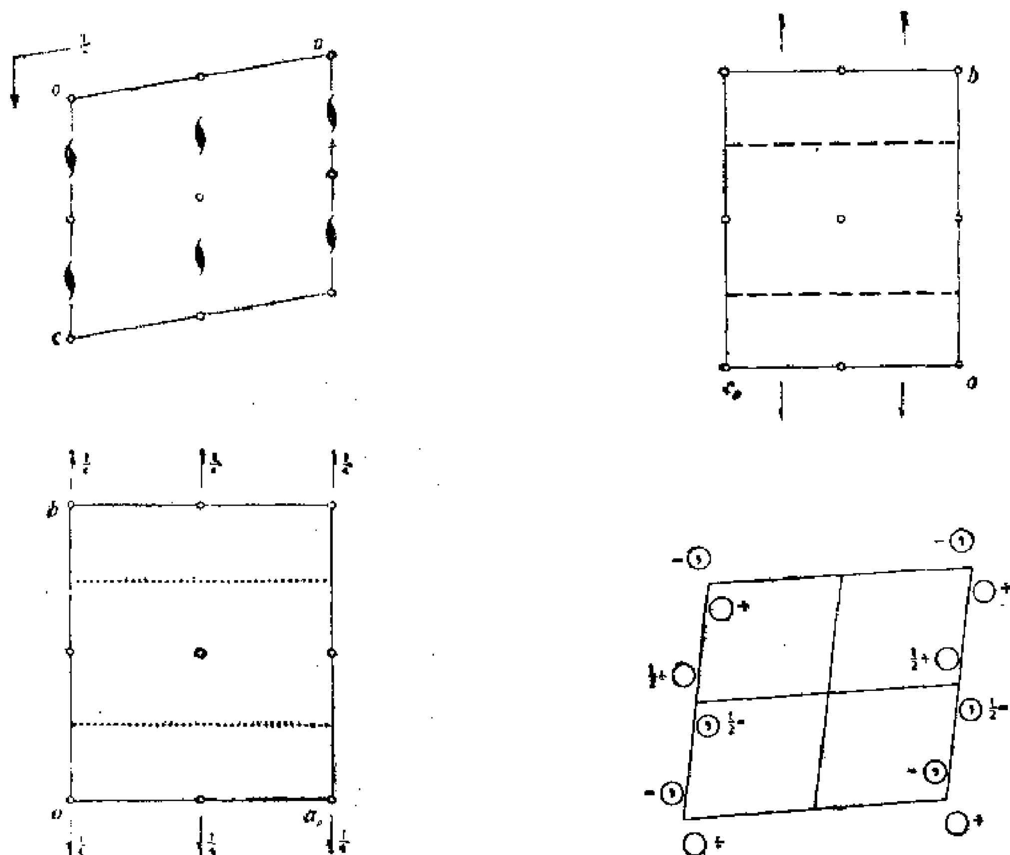


图 7-4 空间群 $P12_1/c1$ 图示

滑移的内禀平移分量，0，y，0 是位置分量，表示滑移面位于 $\frac{y}{2}$ 处，也决定于坐标原点的选取．按式 (7-3)，这两个操作的乘积产生了一个新的操作：

$$\left(2[010], x, \frac{1}{2}, z\right)\left(m[010], 0, y, \frac{1}{2}\right)$$
$$=\left(\bar{1}, x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z\right)$$

即位于 $\frac{x}{2}$，$\frac{1}{4}+\frac{y}{2}$，$-\frac{1}{4}+\frac{z}{2}$ 处有一对称中心。

一般地，只要某空间群的点群是 11 个中心对称的点群之一，则当此空间群展开成其平移群 $\boldsymbol{T}$ 的陪集式 (7-9) 时，必有一个陪集是 $\boldsymbol{T}(\bar{1}, \boldsymbol{w})$ 的形式。由 § 1-5 的定理，倒反 $\bar{1}$ 与平移 $\boldsymbol{w}+\boldsymbol{t}_i$ 这两个操作组合后仍为倒反操作，只不过倒反中心位移至 $(\boldsymbol{w}+\boldsymbol{t}_i)/2$ 处而已．式中 t_i 为该空间群的任意一个点阵平移矢量，可见该空间群有许多对称中心．因此，其点群有对称中心的那些空间群也都是中心对称的．中心对称的空间群共有 90 种．

对于中心对称的空间群，习惯把坐标原点放在对称中心处．如图 7-4 中的坐标原点就选在对称中心处．这时上述表示 2_1 螺旋轴和 c 滑移面的位置的参数应满足条件：

$$x=0,\ y=-\frac{1}{2},\ z=\frac{1}{2} \qquad (以\ \boldsymbol{t}_i\ 为模)$$

所谓"以 $\boldsymbol{t}_i$ 为模"的意思是：允许等号两边相差某一个点阵平移矢量 $\boldsymbol{t}_i = u_i\boldsymbol{a} + v_i\boldsymbol{b} + w_i\boldsymbol{c}$。可见 2_1 螺旋轴应通过 $\frac{x}{2}$，0，$\frac{z}{2}$ 即 $u_i/2$，0，$w_i/2 + \frac{1}{4}$ 处，而滑移面则应位于 $y = v_i/2 - \frac{1}{4}$ 处。这些结论均已反映在图 7-4 左上图中。

7-3-3 与 $Pmm2$ 同态的空间群的推导

现在从点式空间群 $Pmm2$ 出发推导全部与点群 $mm2$ 同态的属于简单正交点阵的空间群。用同样的方法读者可以自己推导出正交晶系的全部空间群。

在 7-1-2 节中证明了空间群 $\boldsymbol{G}$ 对其平移群 $\boldsymbol{T}$ 的商群 $\boldsymbol{G}/\boldsymbol{T}$ 与空间群 $\boldsymbol{G}$ 的点群 $\boldsymbol{P}$ 同构。因此，两者具有相同的乘法表。空间群 $\boldsymbol{G}$ 对其平移群 $\boldsymbol{T}$ 展开所得的每一个陪集的代表操作（即空间的基本操作）$(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$ 的点操作部分 $\boldsymbol{W}_i$ 就是空间群的点群的操作，它们是已知的。其平移部分 $\boldsymbol{w}_i$ 也不是互相无关的。例如，点群 $mm2$ 有下列四个对称操作：

$$1,\ m[100],\ m[010],\ 2[001]$$

与 $mm2$ 同态的空间群有下列四个陪集：

$$\boldsymbol{T},\ \boldsymbol{T}(m[100],\ \boldsymbol{w}_2),\ \boldsymbol{T}(m[010],\ \boldsymbol{w}_3),\ \boldsymbol{T}(m[001],\ \boldsymbol{w}_4)$$

它们各对应于点群 $mm2$ 中的一个点操作。在点群 $mm2$ 的乘法表中有

$$(m[100])\ (m[010]) = 2[001]$$

由于点群 $mm2$ 和上述四个陪集组成的商群同构，就要求相应的陪集也满足下列关系：

$$[\boldsymbol{T}(m[100],\ \boldsymbol{w}_2)]\ [\boldsymbol{T}(m[010],\ \boldsymbol{w}_3)] = \boldsymbol{T}(2[001],\ \boldsymbol{w}_4)$$

但

$$[\boldsymbol{T}(m[100],\ \boldsymbol{w}_2)]\ [\boldsymbol{T}(m[010],\ \boldsymbol{w}_3)] = \boldsymbol{T}(2[001],\ (m[100])\boldsymbol{w}_3 + \boldsymbol{w}_2)$$

故

$$(m[100])\boldsymbol{w}_3 + \boldsymbol{w}_2 = \boldsymbol{w}_4 \ (\text{以 } \boldsymbol{t}_i \text{ 为模}) \qquad (7\text{-}14)$$

$\boldsymbol{w}_2$ 可能是 $k_2\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}/2$，$\boldsymbol{c}/2$ 或它们的组合。其中 $k_2\boldsymbol{a}$ 表示该滑移面位于 $x = k_2/2$ 处，$\boldsymbol{b}/2$ 和 $\boldsymbol{c}/2$ 则是滑移量。$\boldsymbol{w}_3$ 可能是 $k_3\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{c}/2$ 或它们的组合，其中 $k_3\boldsymbol{b}$ 表示该滑移面位于 $y = k_3/2$ 处，$\boldsymbol{a}/2$ 与 $\boldsymbol{c}/2$ 是滑移量。若把坐标原点取在 2 次轴上，则 $\boldsymbol{w}_4$ 只可能取 0 或 $c/2$，这分别对应于 2 次旋转轴或 2_1 螺旋轴。这样一来，按照式（7-14），$\boldsymbol{w}_2$ 在 $\boldsymbol{a}$ 方向的分量 $k_2\boldsymbol{a}$ 只可能是 0 或 $\boldsymbol{a}/2$，视 $\boldsymbol{w}_3$ 在 $\boldsymbol{a}$ 方向的分量为 0 或 $\boldsymbol{a}/2$而定；同理，$\boldsymbol{w}_3$ 在 $\boldsymbol{b}$ 方向的分量 $k_3\boldsymbol{b}$ 也只可能是 0 或 $\boldsymbol{b}/2$。$\boldsymbol{w}_2$，$\boldsymbol{w}_3$ 与 $\boldsymbol{w}_4$ 的可能组合、组合后得到什么空间群以及哪些空间群是等价的，都载于表 7-2。表 7-2 不但推导出了与点群 $mm2$ 同态的属于简单正交点阵的 10 个空间群，还推导出了每个空间群中基本的对称元素的位置。例如，空间群 $Pma2$ 的 $\boldsymbol{w}_2 = \boldsymbol{a}/2$，说明此空间群的镜面 $m[100]$ 位于 $x = \frac{1}{4}$ 处；$\boldsymbol{w}_3 = \frac{\boldsymbol{a}}{2}$ 是滑移面 a 的滑移量，这还说明滑移面 $a[010]$ 过原点；$\boldsymbol{w}_4 = 0$ 则表示平行于 $\boldsymbol{c}$ 的是纯 2 次轴。表 7-2 中还有一些其它空间群有不过原点的对称元素，请读者自行推断，并与国际晶体学表 A 卷[5]所载空间群图表对比。

表 7-2　与 $mm2$ 同态的简单正交点阵的空间群中平移量的推定

ω_4	0	0	0	0	0	0	0	0
ω_2	0	$a/2$	$b/2$	$c/2$	$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}$	$\frac{a}{2}+\frac{c}{2}$	$\frac{b}{2}+\frac{c}{2}$	$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}+\frac{c}{2}$
ω_3	0	$a/2$	$b/2$	$c/2$	$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}$	$\frac{a}{2}+\frac{c}{2}$	$\frac{b}{2}+\frac{c}{2}$	$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}+\frac{c}{2}$
空间群	$Pmm2$	$Pma2$	$(Pbm2)$	$Pcc2$	$Pba2$	$(Pcn2)$	$Pnc2$	$Pnn2$
		等价	等价			等价	等价	

ω_4	$c/2$	$c/2$	$c/2$	$c/2$	$c/2$	$c/2$	$c/2$	$c/2$
ω_2	0	$a/2$	$b/2$	$c/2$	$a/2+b/2$	$a/2+c/2$	$b/2+c/2$	$a/2+b/2+c/2$
ω_3	$c/2$	$a/2+c/2$	$b/2+c/2$	0	$a/2+b/2+c/2$	$a/2$	$b/2$	$a/2+b/2$
空间群	$Pmc2_1$	$Pmn2_1$	$(Pbc2_1)$	$(Pcm2_1)$	$(Pbn2_1)$	$Pca2_1$	$(Pnm2_1)$	$Pna2_1$
	等价 [$Pmc2_1$—$(Pcm2_1)$]	等价 [$Pmn2_1$—$(Pnm2_1)$]	等价 [$(Pbc2_1)$—$Pca2_1$]		等价 [$(Pbn2_1)$—$Pna2_1$]			
注	用折线连接的两空间群等价(把 a 与 b 轴交换后它们就一样了)							

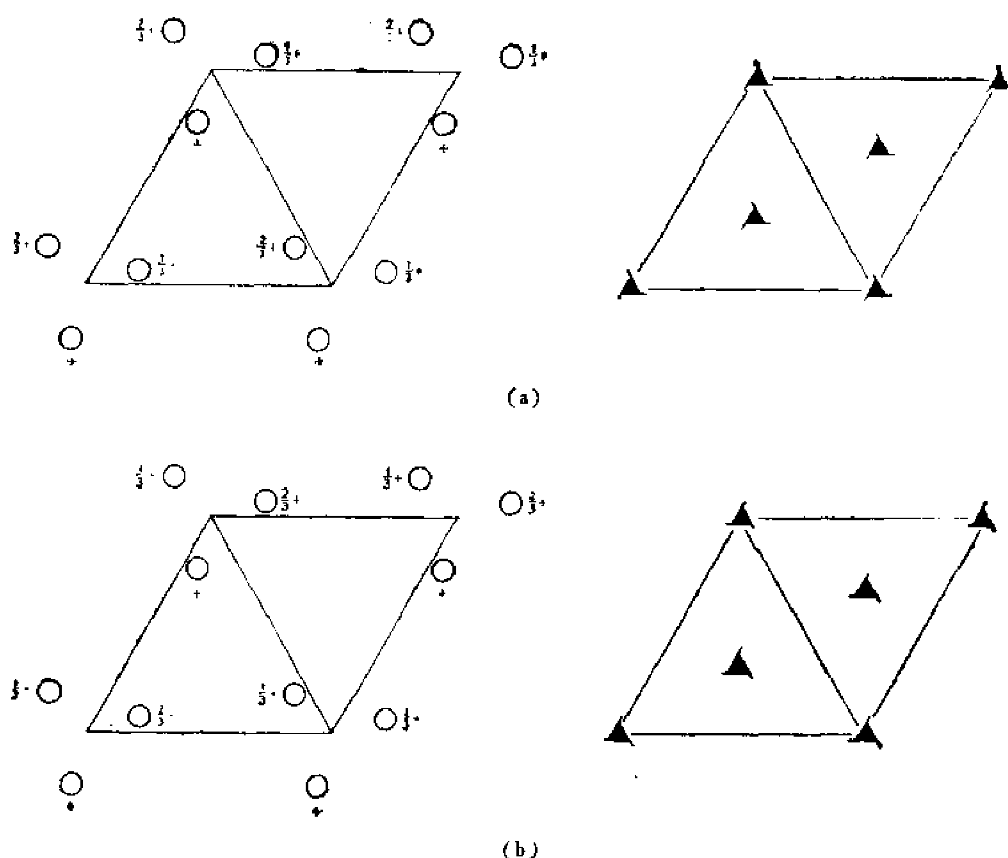
7-3-4　11 对相互对映的空间群

在 230 种空间群中，有 11 对空间群互成对映关系，即每对空间群中的一个是另一个的镜象。例如，空间群 $P3_1$ 与 $P3_2$（图 7-5）就是这样的一对，它们很相似，差别仅在于空间群 $P3_1$ 中原子团的配置是绕 c 轴成右手螺旋(沿 $+c$ 向逆时针螺旋旋转)关系，而空间群 $P3_2$ 中原子团的配置则是绕 c 轴成左手螺旋关系。这两空间群的其它特征完全一样。这样的晶体通常具有旋光性，也就是它们可以使偏振光的偏振面旋转。某一特定的晶体很可能以相等的几率分别结晶成这两个互相对映的空间群，用简单的X射线的衍射方法不能区别它们。但它们使偏转面旋转的方向恰相反，故可用旋光性区别互相对映的两空间群。

既然每两个相互对映的空间群中一个是另一个的镜象或由另一个倒反而得，这样的晶体本身就不应含第二类操作。此外，这样的有左右手区别的晶体必须含有 3_1 或 3_2，4_1 或

表 7-3　11 对相互对映的空间群

$P3_1$　(C_3^2)	$P3_2$　(C_3^3)
$P4_1$　(C_4^2)	$P4_3$　(C_4^4)
$P6_1$　(C_6^2)	$P6_5$　(C_6^3)
$P6_2$　(C_6^4)	$P6_4$　(C_6^5)
$P3_112$　(D_3^3)	$P3_212$　(D_3^5)
$P3_121$　(D_3^4)	$P3_221$　(D_3^6)
$P4_122$　(D_4^3)	$P4_322$　(D_4^7)
$P4_12_12$　(D_4^4)	$P4_32_12$　(D_4^8)
$P6_122$　(D_6^2)	$P6_522$　(D_6^3)
$P6_222$　(D_6^4)	$P6_422$　(D_6^5)
$P4_332$　(O^6)	$P4_132$　(O^7)



(a)

(b)

图 7-5 互相对映的空间群 $P3_1$ 与 $P3_2$

(a) 空间群 $P3_1(C_3^2)$; (b) 空间群 $P3_2(C_3^3)$

4_3, 6_1, 6_2, 6_4 或 6_5 这类非中性螺旋轴．纯旋转或 2_1, 4_2, 6_3 这些螺旋轴则称为中性轴，它们所联系的原子团没有左右手关系上的区别(参看图 1-6)．因此，只可能在四方、三角、六角或立方晶系中找到互相对映的空间群．11 对互相对映的空间群列于表 7-3．

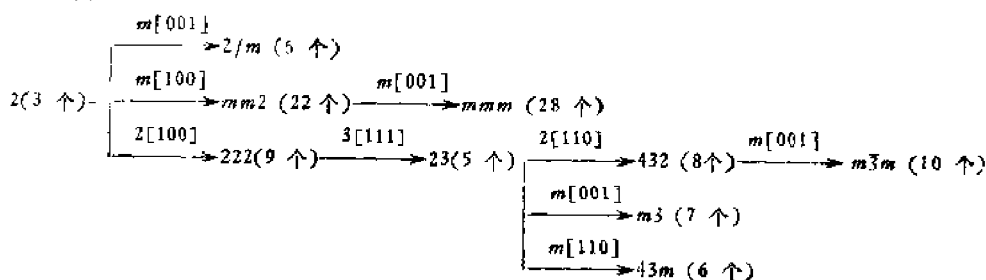
§7-4 由与简单点群同态的空间群推导较复杂的空间群[1,6]

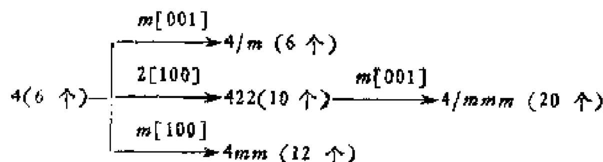
原则上用上两节所述方法已能推导出全部空间群．但在某些情况下用本节所述方法要简单些．

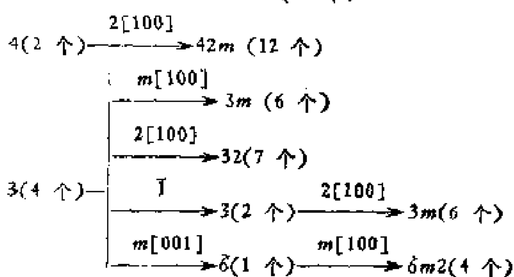
7-4-1 简单点群和与简单点群同态的空间群

所谓简单点群就是 32 个点群中只含有一个对称元素的下列八个点群：1，$\bar{1}$，m，2，4，$\bar{4}$，3 和 6．其它点群则含有若干个对称元素，可通过往对称元素 2，4，$\bar{4}$，3 和 6 上添加对称元素而得，组合方案见图 7-6．图中各点群符号后括弧内的数字表示与该点群同态的空间群的个数．用群论语言则可以这样表述：由八个简单点群 $\boldsymbol{H}$（它们都是循环群）出发，按 3-4-2 节所述规则作出阶数较高的半直积群 $\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}\wedge\boldsymbol{P}$，如此继续进行下去，就可得到全部 32 个点群．3-4-2 节所述规则最重要的是：构成半直积群的两个子群

1(1 个)
$\bar{1}$(1 个)
m(4 个)







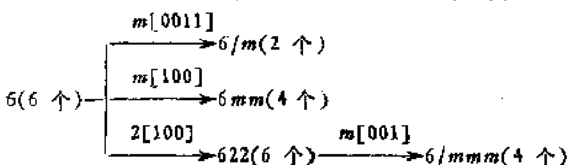


图 7-6 引伸点群和空间群的方案．点群符号后面的括弧中给出与此点群同态的空间群的个数

H 与 ***P*** 满足条件：***P*** 中的每一对称操作皆把群 ***H*** 变换成 ***H*** 自己．按 3-2-1 节关于操作变换的定理，这条件也就是：用子群 ***P*** 中每一操作作用到子群 ***H*** 中的任意对称元素上之后变换而得的对称元素，仍然还是 ***H*** 中的对称元素，即 ***H*** 中的对称元素系的配置具有群 ***P*** 的对称性．我们可说，点群 ***G*** 由点群 ***H*** 用 ***P*** 的对称操作不变引伸而得，因为 ***H*** 是 ***G*** 的不变子群．

与简单点群同态的空间群很容易推导．与点群 1 同态的空间群就是 *P*1，与点群 $\bar{1}$ 同态的空间群就是 $P\bar{1}$．与点群 *m* 和 2 同态的空间群已在 7-3-2 节中推导出．与点群 4 同

表 7-4 27 种与简单点群同态的空间群

简单点群	与简单点群同态的空间群
1	$P1$
$\bar{1}$	$P\bar{1}$
m	Pm, Pc, Cm, Cc
2	$P2$, $P2_1$, $C2$
4	$P4$, $P4_1$, $P4_2$, $P4_3$, $I4$, $I4_1$
4	$P\bar{4}$, $I\bar{4}$
3	$P3$, $P3_1$, $P3_2$, $R3$
6	$P6$, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$, $P6_4$, $P6_5$

态的六个空间群也已在 7-3-1 节中推导出．用类似的方法很容易推导出与点群 3 同态的四个空间群 $P3$，$P3_1$，$P3_2$ 和 $R3$ 以及与点群 6 同态的六个空间群 $P6$，$P6_1$，$P6_2$，$P6_3$，$P6_4$ 和 $P6_5$．按 § 1-5，$\bar{4}$ 轴与平移的组合等效于移动 $\bar{4}$ 轴的位置，故与 $\bar{4}$ 同形的操作仍为 $\bar{4}$ 操作．这样，与点群 $\bar{4}$ 同态的空间群都是简单同态的空间群，即表 7-1 中所列 $P\bar{4}$ 与 $I\bar{4}$ 两种．这样，我们已经有了总共 27 种与上述八个简单点群同态的空间群，见表 7-4．下面再介绍如何由它们推导出全部空间群．

7-4-2　空间群同形不变引伸原理简介

设点群 $\boldsymbol{G}_P$ 是点群 $\boldsymbol{P}$ 把点群 $\boldsymbol{H}$ 不变引伸而得，即 $\boldsymbol{G}_P = \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{P}$．按 § 7-2与 § 7-3 的方法，我们应按下列步骤推导与点群 $\boldsymbol{G}_P$ 同态的空间群：(1) 由表 5-1 找出具有点群 $\boldsymbol{G}_P$ 所描述的对称性的平移群 $\boldsymbol{T}$，即与点群 $\boldsymbol{G}_P$ 相协调的平移群；(2) 用点群 $\boldsymbol{G}_P$ 把平移群 $\boldsymbol{T}$ 不变引伸，推导出全部与 $\boldsymbol{G}_P$ 同态的点式空间群 $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{T} \wedge \boldsymbol{G}_P$；(3) 再把 $\boldsymbol{G}_P$ 中的点操作换成与之同形的操作而推导出与 $\boldsymbol{G}_P$ 同态的非点式空间群 $\boldsymbol{G}$．这种方法见图 7-7(a) 中由点群 $\boldsymbol{H}$ 至点群 $\boldsymbol{G}_P = \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{P}$ 进而至空间群 $\boldsymbol{G}$ 的路线．

但也可以走另一条路线，先推导出与较简单的点群 $\boldsymbol{H}$ 同态的全部空间群 $\boldsymbol{G}_H$，当 $\boldsymbol{H}$ 是 8 个简单点群之一时，推导的结果已列于表 7-4．然后再用与点群 $\boldsymbol{P} = \{\boldsymbol{W}_i\}$ 中的操

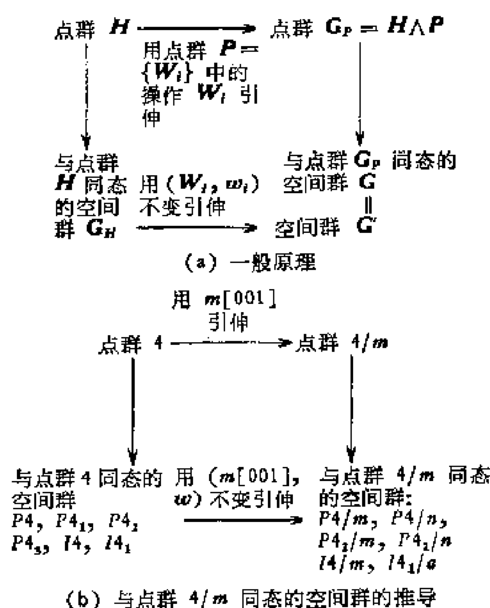


图 7-7　空间群同形不变引伸的方法

作 $\boldsymbol{W}_i$ 同形的操作 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$ 来引伸这些空间群 $\boldsymbol{G}_H$，就得到一些阶数更高的空间群 $\boldsymbol{G}'$．引伸时也要遵循不变引伸的原则，即仅采用这样的 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$，它们作用到 $\boldsymbol{G}_H$ 中的任何一个对称元素上变换而得的对称元素仍为 $\boldsymbol{G}_H$ 中的对称元素．这一路线即图 7-7(a) 中由点群 $\boldsymbol{H}$ 至空间群 $\boldsymbol{G}_H$ 进而至空间群 $\boldsymbol{G}'$ 的路线．可以证明[6]，一方面，$\boldsymbol{G}'$ 必与 $\boldsymbol{G}_P$ 同态，故 $\boldsymbol{G}$ 包括了 $\boldsymbol{G}'$；另一方面，$\boldsymbol{G}$ 必含有 $\boldsymbol{G}_H$ 为其子群，且 $\boldsymbol{G}$ 是由 $\boldsymbol{G}_H$ 用 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$ 不变引伸而得，即 $\boldsymbol{G}'$ 包括 $\boldsymbol{G}$．这样，由两条路线推导出的空间群 $\boldsymbol{G}$ 与 $\boldsymbol{G}'$ 就是一样的．我们略去相当烦琐的证明过程，仅以推导与点群 $4/m$ 同态的空间群为例说明如下．

按照图 7-6，点群 $4/m$ 的对称元素是往点群 4 的沿 [001] 方向的 4 次轴组合一张水平镜面 $m[001]$ 而得。与镜面 $m[001]$ 相联系的对称操作有二，即 $\boldsymbol{W}_1=1$ 和 $\boldsymbol{W}_2=m[001]$。如上所述，按 § 7-2 与 § 7-3 的方法推导与点群 $4/m$ 同态的空间群的步骤是：

(1) 按照表 5-1，找出与点群 $4/m$ 相协调的平移群 $\boldsymbol{T}$ 有两个，即对应于简单四方点阵和体心四方点阵的平移群。

(2) 作半直积群 $\boldsymbol{T}\wedge\{4/m\}$ 就得到两个与 $4/m$ 同态的点式空间群 $P4/m$ 和 $I4/m$。

(3) 让点操作 $4[001]$ 依次变换成与之同形的操作，即 $\left(4_1[001],\ 00\ \frac{1}{4}\right)$，$\left(4_2[001],\ 00\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(4_3[001],\ 00\ \frac{3}{4}\right)$ 三种螺旋旋转，让点操作 $m[001]$ 依次变成与之同形的操作，即 $\left(a[001],\ \frac{1}{2}\ 00\right)$，$\left(b[001],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$，$\left(n[001],\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$ 和 $\left(d[001],\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0\right)$ 四种滑移操作（注意，为了书写方便，以上操作皆未写出相应于对称元素位置偏离坐标原点的位置平移分量），抛弃其中不可能的组合，归并相同的组合，如同在 § 7-3 中那样做下去，就可推导出与点群 $4/m$ 同态的非点式空间群为 $P4/n$，$P4_2/m$，$P4_2/n$ 和 $I4_1/a$。

这样的方法即图 7-7(b) 中由点群 4 至点群 $4/m$ 进而至与 $4/m$ 同态的空间群的路线。

按本节所述原理，我们可走另一条推导的路线，即：先推导出与点群 4 同态的空间群，见 7-3-1 节，得到 $P4$，$P4_1$，$P4_2$，$P4_3$，$I4$ 和 $I4_1$ 共六种空间群；然后用所有可能的与 $m[001]$ 同形的操作，即 $\left(a[001],\ \frac{1}{2}\ 0\ 0\right)$，$\left(b[001],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$，$\left(n[001],\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$，$\left(d[001],\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0\right)$ 和 $(m[001],\ 000)$ 共五种反映或滑移反映操作对这六个空间群不变引伸。这样也可得到同样的六个与点群 $4/m$ 同态的空间群，见图 7-7(b) 中由点群 4 至与之同态的空间群进而至与 $4/m$ 同态的空间群的路线。具体推导详见 7-4-3 节。

根据本节的原理，可按图 7-6 所示方案，从表 7-4 所列 27 个最简单的空间群出发，逐步引伸出更复杂的空间群。

7-4-3 与点群 $4/m$ 同态的空间群的推导

如上所述，我们可以从与点群 4 同态的六个空间群 $P4$，$P4_1$，$P4_2$，$P4_3$，$I4$ 和 $I4_1$ 出发，用与此四次轴垂直的镜面反映 $m[001]$ 及与之同形的滑移反映 $\left(a[001],\ \frac{1}{2}\ 0\ 0\right)$，$\left(b[001],\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$，$\left(n[001],\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$ 和 $\left(d[001],\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0\right)$ 来引伸这六个空间群，就可以得到全部与点群 $4/m$ 同态的空间群。引伸时要求 m，a，b，n 和 d 能把上述空间群分别变换成它们自己，即要求上述六个空间群中的对称元素配置分别具备 m，a，b，n 和 d 这些反映或滑移反映操作的对称性。不满足这些条件的 m，a，b，n 或 d 就不能用。

审查图 7-3 与点群 4 同态的六个空间群中对称元素的配置可以发现：

(1) 金刚石滑移 $\left(d[001],\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0\right)$ 不可能组合进去。因为 d 滑移操作使 4_m 轴反转

方向后位移 $\left(\frac{1}{4}, \pm\frac{1}{4}, 0\right)$，但从 $P4$ 到 $I4_1$ 这六个空间群皆不具备这种对称性.

(2) 任何反映或滑移反映面都不能组合到空间群 $P4_1$ 与 $P4_3$ 中去，因为它们是对映空间群. 反映或滑移反映操作把 $P4_1$ 变换成 $P4_3$，把 $P4_3$ 变换成 $P4_1$，而不能变换成各自自己.

(3) 空间群 $P4$，$P4_2$ 与 $I4$ 的对称元素及其配置有共同处：一方面，它们都只含中性轴（4，4_2，2 或 2_1），反映操作作用到这些中性轴上将它们变换成各自自己而不改变其间指关系. 因此，它们都可以与镜面 $m[001]$ 组合；另一方面，每平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 后都得到同一种类的对称元素. 因此，它们都可与滑移面 n 组合. 例如，若把 n 组合进空间群 $P4$，则 n 把位于 A 点的 4 次轴变换成位于 C 点的 4 次轴，把位于 B 点的 2 次轴变换成位于 D 点的 2 次轴，等等. 这样，滑移反映 n 把空间群 $P4$ 变换成 $P4$ 自己. 除 m 与 n 外，其它滑移面 a 和 b 都不能组合到空间群 $P4$，$P4_2$ 和 $I4$ 中去. 注意，空间群 $I4$ 分别与 $m[001]$ 和 $n[001]$ 组合所得空间群 $I4/m$ 和 $I4/n$ 是同一空间群.

(4) 空间群 $I4_1$ 中含有非中性螺旋轴 4_1 与 4_3. m 与 n 都不能组合到 $I4_1$ 中去，因为它们分别把 4_1 轴变换成原位置处和平移了 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 的 4_3 轴，不能使空间群 $I4_1$ 中的对称元素系不变. 但滑移面 a 和 b 可组合到 $I4_1$ 中去. 例如，滑移反映 a 把 G 处的 4_1 螺旋轴变换成 H 处的 4_1 螺旋轴，等等. 但 $I4_1/a$ 与 $I4_1/b$ 是同一空间群.

这样我们就由不变引伸的方法由六个与点群 4 同态的空间群推导出了共六个与点群 $4/m$ 同态的空间群，它们是 $P4/m$，$P4/n$，$P4_2/m$，$P4_2/n$，$I4/m(=I4/n)$ 和 $I4_1/a(=I4_1/b)$，见表 7-5. 表中打×的是不可能的组合.

表 7-5 与点群 $4/m$ 同态的空间群的推导

与 $m[001]$ 同形的操作 / 组合的可能性 / 与点群 4 同态的空间群	m	a	b	n	d
$P4$		×	×		×
$P4_1$	×	×	×	×	×
$P4_2$		×	×		×
$P4_3$	×	×	×	×	×
$I4$		×	×		×
$I4_1$	×			×	×

§ 7-5 空间群的符号[5]

按以上各节所述方法推导出的 230 种空间群的符号列于本书附录 7.

7-5-1 Hermann-Mauguin 符号

空间群的符号以国际晶体学表中采用的 Hermann-Mauguin 符号（以下简称为 HM

符号)用得最普遍．简略的与完全的 HM 符号都由两部分组成：

(1) 表示惯用晶胞有心类型的大写字母．如果已知晶系，再加上这符号就可知道该晶体属于 14 种 Bravais 点阵中的哪一种．$P=$ 简单(初基)点阵，$I=$ 体心，$F=$ 面心，C 或 A 或 $B=$ 侧心，$R=$ 菱面体点阵，既可用每个晶胞有三个阵点的六角坐标，也可用初基的菱面体单胞，$H=$ 以 $\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b}$ 为基矢(这里 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 是简单六角坐标的基矢)的大六角单胞，每个单胞内含三个阵点．

(2) 表示空间群的对称元素的一组符号．例如，空间群 $P4/m$ 中的 $4/m$ 表示 4 次旋转轴及与它垂直的镜面；$4/n$ 表示 4 次旋转轴及与它垂直的 n 滑移面；$P2_12_12$ 中的第一个 2_1 表示平行于 $\boldsymbol{a}$ 轴的 2_1 螺旋轴，第二个 2_1 表示平行于 $\boldsymbol{b}$ 的 2_1 轴，第三位的 2 表示沿 $\boldsymbol{c}$ 轴的 2 次旋转轴．又如，$P\bar{4}b2$ 中的 $\bar{4}$ 表示沿 $\boldsymbol{c}$ 轴的 $\bar{4}$ 轴，b 表示垂直于 $\boldsymbol{a}$ 的滑移面 b，2 表示平分 $\pm\boldsymbol{a}$ 与 $\pm\boldsymbol{b}$ 的夹角的 2 次轴；$P312$ 与 $P321$ 中的 3 表示平行于 $\boldsymbol{c}$ 轴的 3 次轴，但 $P312$ 中的 1 次轴平行于 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 或 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，2 次轴较之绕 $\boldsymbol{c}$ 轴旋转了 30°；与之相反，$P321$ 的 2 次轴则平行于 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 或 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$．对于立方晶系，规则又稍有不同，如 $\bar{4}3m$ 表示沿立方体三个棱边 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 的方向共三支 $\bar{4}$ 轴，沿体对角线〈111〉方向是四支三次轴，垂直于〈110〉方向有对角镜面．又如 $m\bar{3}$ 表示垂直于立方轴是镜面，沿体对角线是 $\bar{3}$ 次轴，第三位没有符号，因为沿〈110〉方向没有对称元素．空间群和点群的 HM 符号中每一位上的数字或字母代表的对称元素的方向见表 7-6．表中还附有二维点群和平面群的 HM 符号中每一位符号所对应的方向．

表 7-6 中一组对称性上等价的方向用大括号括在一起，每组中的第一条取作该组的代表．如六角坐标系的 HM 符号的第二位代表沿 [100]，[010]，[$\bar{1}\bar{1}0$] 这三个互相等价的方向上的对称元素，其中 [100] 方向作为这一组方向的代表．

三斜空间群的对称元素除平移外最多只可能有对称中心，因而没有对称方向．

单斜空间群只有一个对称方向，所以单斜空间群的简略 HM 符号在表示有心类型的大写字母之后只需一个位置，例如 $C2/c$．但为了区分取 $\boldsymbol{b}$ 或 $\boldsymbol{c}$ 为唯一性轴这两种情况，为了区分单胞的不同选取方法，完全 HM 符号中用"1"多列出了两位．例如 $C12/c1$，$A12/n1$，$I12/a1$ 和 $A112/a$，$B112/n$，$I112/b$ 都表示第 15 号空间群 $C2/c$，但前三个完全 HM 符号对应于唯一性轴 $\boldsymbol{b}$ 的三种单胞取法，因而第一位与第三位符号为 1，表示沿 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 方向无对称元素；后三个完全 HM 符号则对应于唯一性轴 $\boldsymbol{c}$ 的三种单胞取法．

菱面体 Bravais 系的空间群只有两种对称方向．因此，七个菱面体空间群在字母 R 后最多只有两位符号，如 $R3$，$R3m$ 等等．

正交，四方，六角和立方 Bravais 系的空间群都有三种对称方向，相应地，其 HM 符号在表示有心类型的大写字母之后的符号有三位，如 $P3m1$，$P6cc$ 或 $Ia\bar{3}b$．

除单斜空间群外，属于晶类 mmm，$4/mmm$，$\bar{3}m$，$6/mmm$，$m\bar{3}$ 和 $m\bar{3}m$ 的空间群，其简略 HM 符号也与完全 HM 符号不一样．完全 HM 符号给出每一对称方向上的对称轴和对称面两者，简略 HM 符号则尽可能略去对称轴．这样，第 60 号空间群的完全 HM 符号是 $P\,\frac{2_1}{b}\,\frac{2}{c}\,\frac{2_1}{n}$，简略符号是 $Pbcn$．第 194 号空间群的完全 HM 符号是 $P\,\frac{6_3}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{c}$，简略 HM 符号是 $P6_3/mmc$．第 230 号空间群的完全 HM 符号是 $I\,\frac{4_1}{a}\,\bar{3}\,\frac{2}{d}$，简略

表 7-6 HM 符号的对称性方向

Bravais 系		每一位 HM 符号的对称性方向		
		第一位	第二位	第三位
二维	斜交	平面中的旋转点		
	矩形		[10]	[01]
	正方		{[10], [01]}	{[1$\bar{1}$], [11]}
	六角		{[10], [01], [$\bar{1}\bar{1}$]}	{[1$\bar{1}$], [12], [2$\bar{1}$]}
三维	三斜	无		
	单斜*	[010] (唯一性轴 *b*) [001] (唯一性轴 *c*)		
	正交	[100]	[010]	[001]
	四方	[001]	{[100], [010]}	{[1$\bar{1}$0], [110]}
	六角	[001]	{[100], [010], [$\bar{1}\bar{1}$0]}	{[1$\bar{1}$0], [120], [2$\bar{1}$0]}
	菱面体（六角坐标）	[001]	{[100], [010], [$\bar{1}$10]}	
	菱面体（菱面体坐标）	[111]	{[1$\bar{1}$0], [01$\bar{1}$], [$\bar{1}$01]}	
	立方	{[100], [010], [001]}	{[111], [1$\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}$1$\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}$1]}	{[1$\bar{1}$0] [110], [01$\bar{1}$] [011], [$\bar{1}$01] [101]}

* 单斜空间群的完全符号见正文

HM 符号是 $Ia\bar{3}d$. 完全 HM 符号给出的信息更多，但那些多的对称元素都可以从简略 HM 符号推导出来，现以第 60 号空间群为例说明如下：

简略 HM 符号 $Pbcn$ 第一、二和三位的 b, c 和 n 表示该空间群有分别沿 [100], [010] 和 [001] 方向的下列对称操作：

$$b = \left(m[100],\ x,\ \frac{1}{2},\ 0\right),\ c = \left(m[010],\ 0,\ y,\ \frac{1}{2}\right) \text{ 和 } n = \left(m[001],\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ z\right).$$

其中位置平移分量 x, 0, 0; 0, y, 0 和 0, 0, z 分别表示这三个滑移面的位置. 依次作出这三个对称操作的下列乘积：

$$bc = \left(2[001],\ x,\ y + \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right) = 2_1[001]$$

$$cn = \left(2[100],\ \frac{1}{2},\ y-\frac{1}{2},\ z+\frac{1}{2}\right) = 2_1[100]$$

$$bn = \left(2[010],\ x-\frac{1}{2},\ 0,\ z\right) = 2[010]$$

可见该空间群沿 [100]，[010] 和 [001] 三对称方向分别有 2_1，2 和 2_1 轴。因此，$Pbcn$ 的完全 HM 符号为 $P\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$。

空间群的 HM 符号与基矢的选取有关。例如空间群 $Pbcn$，当把基矢变成 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{c}'=-\boldsymbol{c}$ 之后，垂直于 $\boldsymbol{a}'$ 方向的是 c 滑移面，垂直于 $\boldsymbol{b}'$ 方向的是 a 滑移面，HM 符号就变成了 $Pcan$。又如第 85 号空间群 $P4/n$，如果取两倍大体积的新单胞，其基矢 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$（图 7-8(a)），那么点阵类型就变成了 C 心，原先的对角滑移面 n 就变成了沿 $\boldsymbol{a}'$ 与 $\boldsymbol{b}'$ 方向的滑移面 a 与 b，故空间群的 HM 符号变成了 $C4/a$。再如第 88 号空间群 $I4_1/a$，若取基矢 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$（图 7-8(b)），点阵类型就变成了面心 F，滑移量变成了 $(\boldsymbol{a}'+\boldsymbol{b}')/4$，故空间群的 HM 符号变成了 $F4_1/d$。六角 Bravais 系的空间群除采用普通的以 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 为基矢的初基六角 P 单胞外，还可选用体积为其三倍的 H 单胞，其基矢有三种取法（图 7-9）：

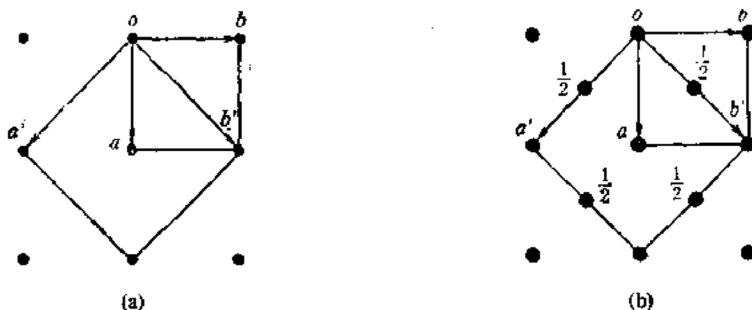


图 7-8 四方点阵分别以 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}'$，$\boldsymbol{b}'$，$\boldsymbol{c}'$ 为基矢的两种单胞
(a) 简单 P 单胞与 C 心单胞；(b) 体心 I 单胞与面心 F 单胞

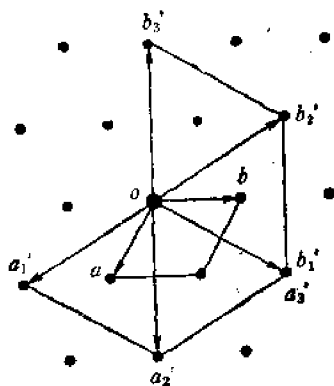


图 7-9 以 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 为基矢的简单六角 P 单胞和以 $\boldsymbol{a}_i'$，$\boldsymbol{b}_i'$，$\boldsymbol{c}$ 为基矢的三重六角 H 单胞

H_1：$\boldsymbol{a}_1'=\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}_1'=\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b}$

H_2：$\boldsymbol{a}_2'=2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}_2'=-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$

H_3：$\boldsymbol{a}_3'=\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}_3'=-2\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$

H 单胞是有心的六角单胞，阵点在 0，0，0；$\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$，0；$\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$，0 处。由图 7-9 显见，P 单胞的第二位与第三位对称元素分别对应于 H 单胞的第三位与第二位对称元素，故空间群的 HM 符号也要相应改变，把第二位与第三位交换。例如，156 号与 187 号空间群，在 P 单胞中的 HM 符号分别是 $P3m1$ 与 $P\bar{6}m2$，在 H 单胞中的 HM 符号就分别变成了 $H31m$ 与 $H\bar{6}2m$。

附录 7 列出了单斜、正交、四方、三角、六角晶系的每一个空间群不同基矢选择之下的

HM 符号.

7-5-2 扩展 HM 符号

完全 HM 符号给出的对称元素虽然比简略 HM 符号多，但往往还有许多对称元素未被列举. 例如，图 7-2(a) 所示空间群 $Cmm2$ 是 C 心正交点阵. 对应于 C 心平移 $\boldsymbol{t}=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 的对称操作 $(\boldsymbol{I},\ \boldsymbol{t})$ 与符号 $Cmm2$ 中第一位 m 代表的操作 $(m[100],\ 000)$ 组合的结果，得到新的操作

$$(\boldsymbol{I},\ \boldsymbol{t})\ (m[100],\ 0,\ 0,\ 0)=\left(m[100],\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$$

它是位于 $x=\frac{1}{4}$ 处的滑移量为 $\boldsymbol{w}_t=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 的 b 滑移. 同理，C 心平移 $(\boldsymbol{I},\ \boldsymbol{t})$ 与 $m[010]$ 组合得到位于 $y=\frac{1}{4}$ 的 a 滑移. 所有这些对称元素都已绘于图 7-2(a) 空间群 $Cmm2$ 的对称元素配置图中. 为了便于研究空间群的同晶类子群(详见 §8-8)，有时采用扩展 HM 符号，把这些派生的对称元素也列出来. 例如 $Cmm2$ 的扩展 HM 符号是

$$C^{mm2}_{ba2}$$

其它有心单胞的空间群也有类似的情况.

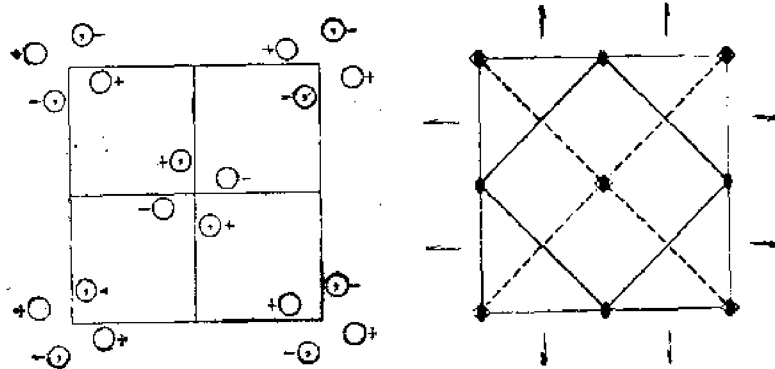


图 7-10 空间群 $P\bar{4}2_1m$

沿对角线方向总是几种内禀平移分量不同的对称元素同时出现. 例如图 7-10 所示第 113 号空间群 $P\bar{4}2_1m$ 的符号说明垂直于 [110] 方向有镜面 $m[110]$. 由图 7-10 可见这镜面的方程是 $x=\frac{1}{2}-y$，相应的对称操作是 $\left(m[110],\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$，它与沿 $\boldsymbol{a}$ 轴的平移 $\boldsymbol{w}=(-1\ 00)$ 组合得到操作 $\left(m[110],-\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$，这是垂直于 [110] 方向过原点的滑移 g. 可见垂直于 [110] 方向既有镜面 m，也有滑移面 g. 在图 7-10 中还可看到垂直于 $[1\bar{1}0]$ 方向的镜面与滑移面. 因此，$P\bar{4}2_1m$ 的扩展 HM 符号是 $P\bar{4}2_1{}^{m}_{g}$.

上述扩展 HM 符号都已列于附录 7 中.

7-5-3 Schoenflies 符号和 Shubnikov 符号

空间群的 Schoenflies 符号也是以点群符号为基础，与某一点群同态的不同空间群仅以该符号的右上角的不同序号区别．所有序号为 1 的空间群都是点式空间群，而且都是简单点阵．附录 7 中也列出了各种空间群的 Schoenflies 符号．

苏联文献中有时采用 Шубников（Shubnikov）符号．Shubnikov 符号用 1，2，3，4，6 代表纯旋转轴，用 m，$\tilde{2}$，$\tilde{3}$，$\tilde{4}$，$\tilde{6}$ 分别代表各次旋转反映轴，因此有 $\bar{1}=\tilde{2}$，$\bar{3}=\tilde{6}$，$\bar{4}=\tilde{4}$．用冒号(：)，点(·)和斜线(/)分别表示互相垂直，平行和斜交的对称元素．因此，HM 符号为 $2/m$，222，$mm2$，$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ 的点群的 Shubnikov 符号依次为 $2:m$，$2:2$，$2\cdot m$，$m\cdot 2:m$．在空间群的 Shubnikov 符号中，一方面，当某些对称元素不相交时，垂直，平行和斜交的符号分别为⨀̈，⊙和 //；另一方面，点阵类型不用 P，I，F 之类的符号，而用基矢 a，b，c，以 $\frac{a+b+c}{2}$ 表示体心，以 $\frac{a+c}{2}\Big/\frac{b+c}{2}\Big/\frac{a+b}{2}$ 表示面心等等．例如，上述第 15 号空间群（$C2/c$）的 Shubnikov 符号是 $\left(\frac{a+b}{2}\Big/b:(c/a)\right)\cdot\tilde{c}:2$，其中 $\frac{a+b}{2}$ 表示 C 心平移矢量 $\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$，它与 b 之间的斜线表示这 C 心平移矢量与 $\boldsymbol{b}$ 斜交，b 与 (c/a) 之间的冒号则表示 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}$ 垂直，c 与 a 间的斜线则表示 $\boldsymbol{c}$ 与 $\boldsymbol{a}$ 斜交．基矢的长度互相独立，故用互不相同的符号 a，b，c 表示它们．$(c/a)\cdot\tilde{c}$ 表示 c 滑移面平行于 $\boldsymbol{c}$-$\boldsymbol{a}$ 平面，$\tilde{c}:2$ 则表示 2 次轴垂直于 c 滑移面．

Shubnikov 符号国际上、国内用得都很少，这里不再深入讨论，其详细规则和每个点群、空间群的 Shubnikov 符号见国际晶体学表 A 卷[5]第 12 节．

§7-6 空间群的分类[5]

把 230 种空间群进一步分类的方法很多．可以根据有无对称中心分类，共有 90 种中心对称的空间群；可以根据当空间群展开成其平移群的陪集时能否使所有陪集的代表操作都是点对称操作而分成点式空间群（73 种）和非点式空间群．本节讨论空间群另一些分类方法，见图 7-11．

首先，如 7-3-4 节所述，11 对互相对映的空间群互成镜象关系，某一种晶体很可能以相等的几率分别结晶成两种(一对)互相对映的空间群，经过适当的坐标变换（倒反或反映）可把一对互相对映的空间群互相变换．如果把互相对映的空间群归成一类，总共就有 219 种，称为 219 种仿射空间群．

把对称操作的平移分量去掉之后，剩下的点操作部分相同的空间群，属于同一种算术晶类．例如空间群 $P2/m$，$P2_1/m$，$P2_1/c$ 属于同一种算术晶类 $P2/m$，而空间群 $C2/m$ 和 $C2/c$ 则属于另一种算术晶类 $C2/m$．总之，把 HM 符号中的螺旋旋转和滑移反映分别用对应的旋转和反映替代之后就变成了点式空间群的符号．所有这样替代后符号相同的空间群属于同一种算术晶类．由于总共有73种点式空间群（§7-2），就有 73 种算术晶类．

73 种算术晶类进一步归类的方法有二.一是不管空间群的点阵类型,只考虑其点群,凡有相同点群的空间群属于一个几何晶类. 由于总共有 32 个点群,就有 32 个几何晶类. 32 个几何晶类进一步归纳成 7 个晶系,见表 5-3. 第二种把 73 种算术晶类进一步归类的方法是不考虑空间群的点群,只考虑其点阵类型,点阵类型相同的空间群属于一个 Bravais 群. 不过要注意,不能单按基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 的长度的相互关系及它们之间的夹角来判断 Bravais 点阵类型. 例如,空间群 $I4_1$ 的点群是 4,它应属于体心四方点阵 (tI),即使某晶体的点阵参数偶然地有 $a = b = c$ 的关系,也不能说它是体心立方点阵 (cI). 由于有 14 种 Bravais 点阵,就有 14 个 Bravais 群. 14 个 Bravais 群进一步归纳为 7 个 Bravais 系,见表 5-3.

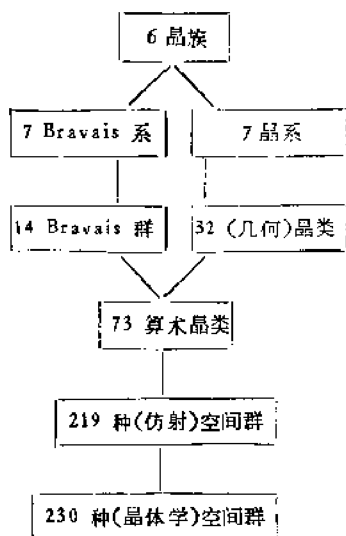


图 7-11 空间群的分类

除了三角和六角晶系与菱面体和六角 Bravais 系的划分(见表 5-4) 不一致以外,其余 5 个晶系与其余 5 个 Bravais 系的划分完全相同. 如果引入晶族的概念,并让三角和六角晶系,菱面体和六角 Bravais 系都属于六角晶族,其它晶系(或 Bravais 系)各属于一个晶族,总共就是 6 个晶族,每一晶族内的空间群既不会有不同的点群,也不会有不同的点阵类型,见表 5-3.

习　　题

1. 试由空间群 $Cmm2$ 中过原点的两铅垂镜面 $m[100]$ 与 $m[010]$ 和 C 心点阵平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 出发推导出该空间群的对称元素系[即图 7-2(a)].
2. 试将下列空间群展开成其平移群的陪集:

   (1) $Pmm2$; (2) $Cmm2$; (3) $Amm2$; (4) $P4_1$; (5) $I4_1$; (6) $P2_1/b$.
3. 为什么推导点式空间群时不能把任意的一个点群与任意一个点阵相组合 (例如把点群 1 与某立方点阵,把点群 $m\bar{3}m$ 与三斜点阵组合)?
4. 试比较空间群 $P\bar{4}2m$ 与 $P\bar{4}m2$ 的异同,空间群 $P312$ 与 $P321$ 的异同.
5. (1) 由表 7-2 的数据给出空间群 $Pma2$ 与 $Pbm2$ 的对称元素系, 说明重新规定 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 轴后它们是一样的;

   (2) 对空间群 $Pca2_1$ 与 $Pbc2_1$ 重复上述作业.
6. 仿照 7-3-3 节的方法推导出与点群 222 同态的基于简单点阵的全部空间群,并绘出这些空间群的对称元素系.
7. 在第 6 题的基础上证明与点群 222 同态的基于 C 心点阵的空间群是 $C222$ 与 $C222_1$ 两者,并绘出它们的对称元素系.
8. (1) 请推导出与简单点群 3 同态的空间群,并绘出它们的对称元素系;

   (2) 请从与简单点群 3 同态的空间群出发, 通过 § 7-4 所述同形不变引伸的方法, 推导出与点群 32 同态的空间群.
9. 试由附录 7 所载与点群 222 同态的九个空间群出发, 在体对角线 [111] 方向加上 3 次轴, 用同形不变引伸的方法, 推导出附录 7 中与点群 23 同态的五个空间群. 推导时利用下列事实: 在与旋转轴

3[111] 同形的三个对称元素中，只需考虑 3 次旋转轴，这样就自动地包括了 3_1 与 3_2 螺旋轴.

10. 说明附录 7 所列第 5 号空间群在坐标轴的六种选取方式和单胞的三种选取方式之下的 18 种完全 HM 符号和扩展 HM 符号是怎样得到的.

11. (1) 试求出图 7-2(b) 所列空间群 *Amm*2 的扩展 HM 符号并推导出该符号中各对称元素的位置；
    (2) 当交换单胞基矢之后，空间群 *Amm*2 的简略、完全以及扩展 HM 符号应如何变?

12. 说明附录 7 所载第 107 号空间群 *I*4*mm* 在两种单胞选取方法之下的简略 HM 符号与扩展 HM 符号的意义及其相互关系.

参 考 文 献

[1] G. Burns and A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, New York, 1978.

[2] M. J. Buerger, Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometric Features of Crystals, Rev. Ed., The MIT Press, Massachusetts and London, 1978.

[3] H. F. Franzen, Second-Order Phase Transitions and the Irreducible Representation of Space Groups, Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[4] B. K. Vainshtein et al., Modern Crystallography II, Structure of Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.

[5] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry, D. Reidel, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

[6] 唐有祺，对称性原理(一)，对称图象的群论原理，科学出版社，1977 年.

第八章　空间群图表的认识与使用

第七章已经介绍了推导 230 个空间群的原理与方法．230 个空间群的详细资料载于国际晶体学表 A 卷[1]，其中最主要的内容是空间群的对称元素的配置和对称操作，一般等效位置的配置，一般与特殊等效位置的对称性与坐标，反射出现的条件，空间群的母子群关系等等．这些资料对于晶体结构的认识、测定、描述和分类，对于研究点阵振动，研究电子能带论，研究相变，在某种意义上可以说研究任一固体科学的问题都是有用的．例如，方解石晶体（$CaCO_3$）的结构相当复杂，每个晶胞内含有 30 个原子（6 个分子式 $CaCO_3$）．但运用空间群的资料，只要给出下列信息就足够充分地描述了方解石的晶体结构：

$R\bar{3}c(D_{3d}^6)$　　Ca 在 $6(b)$：0，0，0

　　　　　　　　C 在 $6(a)$：0，0，1/4

　　　　　　　　O 在 $18(e)$：x，0，1/4 （$x=0.257$）

为此，有必要在本章详细介绍国际晶体学表 A 卷[1] 所载空间群图表中各项内容的含意、来源和使用．对于一般的固体科学工作者，这一章较之空间群的推导要重要得多．当然，了解了空间群的推导的原理与方法，也有助于更深刻理解本章的内容．

§8-1　空间群图表的内容和安排[1]

图 8-1、图 8-2 和图 8-3 分别是从国际晶体学表 A 卷[1]选出的三个空间群 $Cmm2$（35），$C2/c$(15) 和 $Fddd$(70) 的图表．现以它们为例对空间群图表的内容和安排说明如下．各项内容的深入讨论留待以下各节分别叙述．

每个空间群图表一般占两页的篇幅．左页由上而下依次是：标题、对称元素和一般等效位置配置图、原点（origin）、无对称单元（asymmetric unit）、对称操作（symmetry operations）；右页由上而下依次是：简略的标题、选用的生成操作（generators selected）、等效位置、特殊投影的对称性（symmetry of special projections，平面群没有这项内容）、最大不同构子群（maximal non-isomorphic subgroups）、最低指数的最大同构子群（maximal isomorphic subgroups of lowest index）、最小不同构子群（minimal non-isomorphic supergroups）．

左页标题的第一行由左到右依次是：

(1) 空间群的简略 HM 符号．单斜、正交、四方和六角 Bravais 系空间群的 HM 符号与基矢的选取有关(见附录 7)，这里给出的是标准简略符号．例如，图 8-2 所示采用 **b** 为唯一性轴的第 15 号单斜空间群，如果基矢 **a** 与 **c** 的选法不同，其完全 HM 符号也不同，分别为 $C12/c1$，$A12/a1$（第 1 种单胞选择），$A12/n1$，$C12/n1$（第 2 种单胞选择），$I12/a1$，$I12/c1$（第 3 种单胞选择），见附录 7 和图 8-2(b)，但一律取 $C2/c$ 为标准的简略 HM 符号．

(2) 空间群的 Schoenflies 符号．如 $Cmm2$ 的 Schoenflies 符号是 C_{2v}^{11}，$Fddd$ 的

Schoenflies 符号是 D_{2h}^{24}，$C2/c$ 的 Schoenflies 符号是 C_{2h}^{6}。平面群没有这一项。

(3) 空间群的点群的简略 HM 符号。如 $Cmm2$ 的点群的简略 HM 符号是 $mm2$，$C2/c$ 的点群是 $2/m$，$Fddd$ 的点群是 mmm。

把空间群的 Schoenflies 符号右上角的序号去掉就得其点群的 Schoenflies 符号，如空间群 C_{2v}^{12} 的点群是 C_{2v}，C_{2h}^{6} 的点群是 C_{2h}，D_{2h}^{24} 的点群是 D_{2h}。由空间群的 HM 符号也不难得到空间群的点群的 HM 符号。为此只需要把空间群的 HM 符号中的螺旋轴换成同轴次的纯旋转轴，把滑移面 a 或 b 或 c 或 n 或 d 换成 m，并删去点阵类型的符号，就得到该空间群的点群的 HM 符号。下面举几个例子：

空间群	空间群的点群
$Cc(C_s^4)$	$m(C_s)$
$P2_1/c(C_{2h}^5)$	$2/m(C_{2h})$
$C2/c(C_{2h}^6)$	$2/m(C_{2h})$
$I2_12_12_1(D_2^9)$	$222(D_2)$
$Pna2_1(C_{2v}^9)$	$mm2(C_{2v})$
$Fddd(D_{2h}^{24})$	$mmm(D_{2h})$
$I4_1/acd(D_{4h}^{20})$	$4/mmm(D_{4h})$
$Fd\bar{3}c(O_h^8)$	$m\bar{3}m(O_h)$

(4) 晶系的名称。

标题第二行依次是：

(5) 空间群的序号。

(6) 空间群的完全 HM 符号。如 $C2/c$ 的完全 HM 符号是 $C12/c1$，$Fddd$ 的完全 HM 符号是 $F\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$。

(7) Patterson 对称性，详见 §8-6。

某些空间群标题有三行，第三行的内容是原点选择 (origin choice)，或是坐标轴定向和单胞选择。例如图 8-3(a) 与 (b) 所示空间群 $Fddd$ 的标题的第三行分别是"第一种原点选择"(origin choice 1) 和"第二种原点选择"(origin choice 2)。图 8-2(a) 所示空间群 $C2/c$ 的标题的第三行分别是"唯一性轴 b，第一种单胞选择"(unique axis b, cell choice 1) 和"唯一性轴 b，不同单胞选择"(unique axis b, different cell choices)。

下列空间群有几套图表：

(1) 两种原点选择。对于 90 种中心对称的空间群，总有一套图表以对称中心作为原点。但有 24 种中心对称的空间群的最高位置对称性的点不与对称中心重合，因此就另给出了一套以高对称性点为原点的图表。例如，空间群 $Fddd(70)$ 以具有 222 对称性的点和具有 $\bar{1}$ 对称性的点(即对称中心)为原点各有一套图表，见图 8-3(a) 和图 8-3(b)。空间群 $Fd\bar{3}m(227)$ 分别以具有 $\bar{4}3m$ 对称性的点和具有 $\bar{3}m$ 对称性的点（它也是对称中心）为原点各有一套图表。非中心对称空间群和所有平面群都只给出了一种原点的图表。

(2) 单斜空间群。下列五种单斜空间群，即 $P2(3)$，$P2_1(4)$，$Pm(6)$，$P2/m(10)$ 和 $P2_1/m(11)$，它们属简单点阵且没有滑移面，其 HM 符号与基矢选取无关。这五种单斜

空间群各有两套图表，一套以 $\boldsymbol{b}$ 为唯一性轴 (unique axis)，另一套以 $\boldsymbol{c}$ 为唯一性轴.

其它八种单斜空间群，即 $C2(5)$，$Pc(7)$，$Cm(8)$，$Cc(9)$，$C2/m(12)$，$P2/c(13)$，$P2_1/c(14)$ 和 $C2/c(15)$，它们或者是侧心点阵，或者具有滑移面，其 HM 符号依赖于互相斜交的两基矢的选取，这两基矢相对于有心点阵矢量或滑移方向的取向不同，则该空间群的 HM 符号也不同. 对这八种空间群，除了对唯一性轴 $\boldsymbol{b}$ 和唯一性轴 $\boldsymbol{c}$ 各给了一套详细图表外，还各就三种单胞选取方式分别给以简要描述. 其中唯一性轴 b 的第一种单胞选取作为该种空间群的标准图表，相应的简略 HM 符号用作标准符号. 图 8-2(a) 就是单斜空间群 $C2/c(15)$ 对唯一性轴 b 第 1 种单胞选择的详细图表，图 8-2(b) 则是对其三种单胞选择方式的简要描述. 除此之外，空间群 $C2/c(15)$ 还以 c 为唯一性轴给出了第 1 种单胞选择的详细图表和对其三种单胞选择的简要叙述.

(3) 菱面体空间群. 七个菱面体 Bravais 系的空间群都分别选正放置的三重六角单胞 $\left(\text{每个单胞内三个阵点的坐标分别是 } 0,\ 0,\ 0;\ \frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{3};\ \frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ \frac{2}{3}\right)$ 和菱面体初基胞各给出一套图表.

§8-2 空间群图，原点和无对称单元

8-2-1 空间群的图示

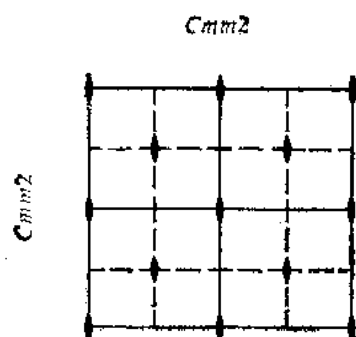
在标题之下的空间群图标出了对称元素的相对位置和取向，并图示一般等效位置，即一组在对称性上等效的一般位置的配置.

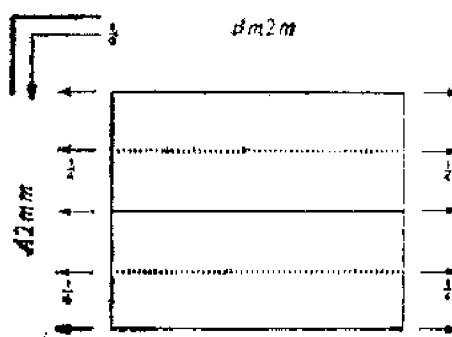
所有空间群图的投影方向都垂直于纸面. 一般的投影方向都沿单胞的某一基矢，当该单胞的另外两基矢不平行于纸面时，就用下标 p 注明，例如 a_p，b_p 或 c_p. 例外的情况是用菱面体单胞描述菱面体空间群，这时的投影方向沿 [111] 方向.

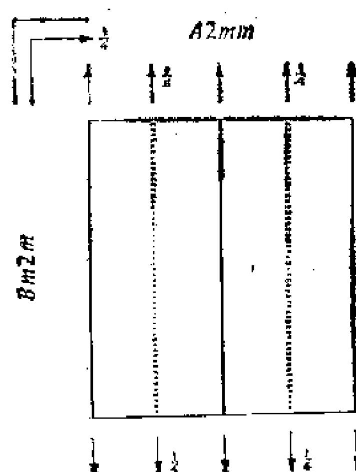
正交空间群的每套图都包含四幅图，见图 8-1 和图 8-3. 左上图是沿 $\boldsymbol{c}$ 轴投影的对称元素图，基矢 $\boldsymbol{a}$ 朝下，$\boldsymbol{b}$ 朝右；左下图是其正视图，即沿 $\boldsymbol{a}$ 轴投影，基矢 $\boldsymbol{b}$ 朝右，$\boldsymbol{c}$ 朝上；右上图是其侧视图，即沿 $\boldsymbol{b}$ 轴投影，$\boldsymbol{a}$ 朝下，$\boldsymbol{c}$ 朝左. 右下图是沿 $\boldsymbol{c}$ 轴投影的一般等效位置图，对应于左上图.

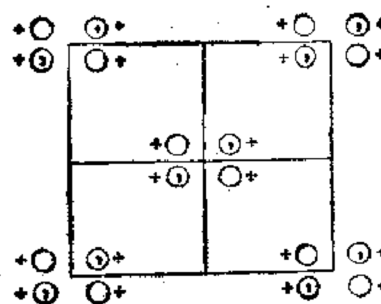
三幅对称元素图还有一种解释方法，即按习惯都看作是沿 $\boldsymbol{c}'$ 轴的投影图，$\boldsymbol{a}'$ 朝下，$\boldsymbol{b}'$ 朝右，原点在左上角，$\boldsymbol{c}'$ 由纸面指向读者. 在这种约定下，右上图中 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}'=-\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{b}$，图 8-1 中第 35 号空间群的符号变成了 $Bm2m$. 如果把这图顺时针转 90°，或从右侧来读这投影图，就有 $\boldsymbol{a}'=-\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{b}'=-\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{b}$，空间群的 HM 符号就变成了 $A2mm$. 因此，左上图正看和从右边看分别对应于附录 7 中基矢的下列选法：$\boldsymbol{abc}$ 和 $\boldsymbol{b\bar{a}c}$ (即 $\boldsymbol{ba\bar{c}}$)，右上图对应于 $\boldsymbol{a\bar{c}b}$ 和 $\boldsymbol{\bar{c}\bar{a}b}$ (即 $\boldsymbol{cab}$)，左下图对应于 $\boldsymbol{\bar{c}ba}$ 和 $\boldsymbol{bca}$. 这样的三幅图代表了正交空间群基矢所有可能的选取方案，用起来非常方便.

单斜空间群有两种定向，即唯一性轴 b 和唯一性轴 c. 每种定向的第 1 种单胞选择都包含有四幅图，类似于正交晶系空间群. 例如，图 8-2(a) 所示第 15 号空间群 $C2/c$ (C_{2h}^6) 的第一种定向(唯一性轴 $\boldsymbol{b}$) 第 1 种单胞的选择共有三幅对称元素配置图，左上图是沿 $\boldsymbol{b}$ 轴的投影图，此时 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 都在纸面上；右上图是其侧视图，即沿 $\boldsymbol{a}$ 轴的投影









原点　在 *mm*2

无对称单元 $0 \leqslant x \leqslant \frac{1}{4}$; $0 \leqslant y \leqslant \frac{1}{2}$; $0 \leqslant z \leqslant 1$

对称操作

对 (0, 0, 0)+组

(1) 1　　(2) 2　0, 0, *z*　　(3) *m*　*x*, 0, *z*　　(4) *m*　0, *y*, *z*

对 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$+组

(1) $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$　　(2) 2　$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$　　(3) *a*　$x, \frac{1}{4}, z$　　(4) *b*　$\frac{1}{4}, y, z$

图 8-1　空间

选用的生成操作 (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; $t\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$; (2); (3)

位置

多重性 Wyckoff 字母 点对称性			坐标 $(0,0,0)+\quad\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)+$	反射条件 一般:
8	f	1	(1) x, y, z (2) $\bar{x}, \bar{y}, z$ (3) $x, \bar{y}, z$ (4) $\bar{x}, y, z$	hkl: $h+k=2n$ $0kl$: $k=2n$ $h0l$: $h=2n$ $hk0$: $h+k=2n$ $h00$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$
				特殊: 同上，加上
4	e	m	$0, y, z$ $\quad 0, \bar{y}, z$	无额外条件
4	d	m	$x, 0, z$ $\quad \bar{x}, 0, z$	无额外条件
4	c	2	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ $\quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, z$	hkl: $h=2n$
2	b	$mm2$	$0, \frac{1}{2}, z$	无额外条件
2	a	$mm2$	$0, 0, z$	无额外条件

特殊投影的对称性

沿 [001] $c2mm$	沿 [100] $p1m1$	沿 [010] $p11m$
$\mathbf{a}' = \mathbf{a} \quad \mathbf{b}' = \mathbf{b}$	$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{b} \quad \mathbf{b}' = \mathbf{c}$	$\mathbf{a}' = \mathbf{c} \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$
原点在 $0, 0, z$	原点在 $x, 0, 0$	原点在 $0, y, 0$

最大不同构子群

I [2]$C112(P2)$ (1; 2)+

[2]$C1m1(Cm)$ (1; 3)+

[2]$Cm11(Cm)$ (1; 4)+

IIa [2]$Pmm2$ 1; 2; 3; 4

[2]$Pba2$ 1; 2; (3; 4) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$

[2]$Pbm2(Pma2)$ 1; 3; (2; 4) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$

[2]$Pma2$ 1; 4; (2; 3) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$

IIb [2]$Ccc2(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$; [2]$Cmc2_1(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$; [2]$Ccm2_1(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$ $(Cmc2_1)$; [2]$Imm2(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$; [2]$Iba2(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$; [2] $Ibm2(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$ $(Ima2)$; [2]$Ima2(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$

最低指数的最大同构子群

IIc [3] $Cmm2(\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}$ or $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b})$; [2]$Cmm2(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c})$

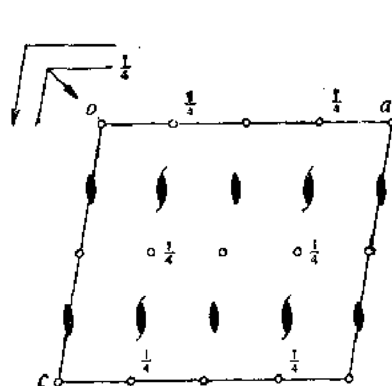
最小不同构母群

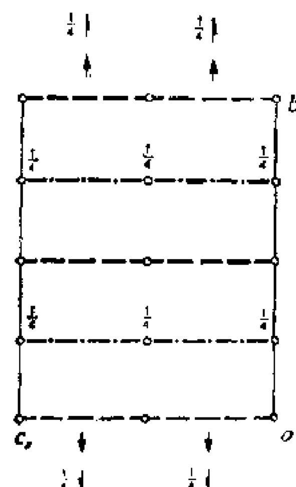
I [2] $Cmmm$; [2]$Cmma$; [2]$P4mm$; [2]$P4bm$; [2]$P4_2cm$; [2]$P4_2nm$; [2]$P\bar{4}2m$; [2]$P\bar{4}2_1m$; [3]$P6mm$

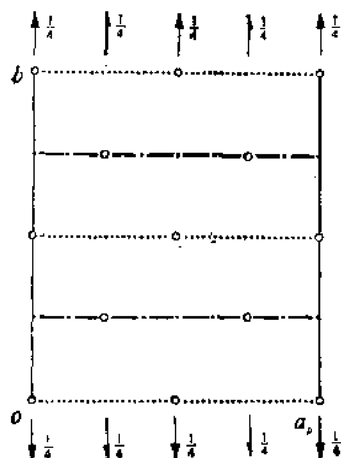
II [2] $Fmm2$; [2]$Pmm2(2\mathbf{a}' = \mathbf{a}, 2\mathbf{b}' = \mathbf{b})$

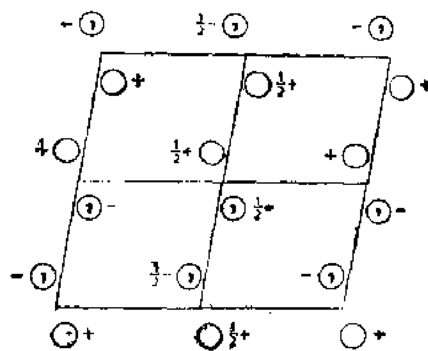
群 $Cmm2(35)$

唯一性轴 b，第 1 种单胞选择









原点 在 $\bar{1}$ 在滑移面 c 上

无对称单元 $0\leqslant x\leqslant \frac{1}{2}$; $0\leqslant y\leqslant \frac{1}{2}$; $0\leqslant z\leqslant \frac{1}{2}$

对称操作

对 (0, 0, 0)+组

(1) 1 (2) 2 0, y, $\frac{1}{4}$ (3) $\bar{1}$ 0, 0, 0 (4) c x, 0, z

对 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$+组

(1) $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ (2) 2 $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ $\frac{1}{4}$, y, $\frac{1}{4}$ (3) $\bar{1}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0 (4) n $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ x, $\frac{1}{4}$, z

图 8-2(a) 空间群

No. 15　　　$C2/c$

选用的生成操作 (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$; (2); (3)

位置

多重性 Wyckoff 字母 点对称性	坐标 $(0, 0, 0)+ \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)+$	反射条件 一般:
8 f 1	(1) x, y, z　(2) $\bar{x}, y, \bar{z}+\frac{1}{2}$　(3) $\bar{x}, y, \bar{z}$ (4) $x, y, z+\frac{1}{2}$	hkl: $h+k=2n$ $h0l$: $h, l=2n$ $0kl$: $k=2n$ $hk0$: $h+k=2n$ $0k0$: $k=2n$ $h00$: $h=2n$ $00l$: $l=2n$
		特殊: 同上，加上无额外条件
4 e 2	$0, y, \frac{1}{4}$　$0, \bar{y}, \frac{3}{4}$	
4 d $\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$　$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$	hkl: $k+l=2n$
4 c $\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$　$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	hkl: $k+l=2n$
4 b $\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0$　$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	hkl: $l=2n$
4 a $\bar{1}$	$0, 0, 0$　$0, 0, \frac{1}{2}$	hkl: $l=2n$

特殊投影的对称性

沿 [001] $c2mm$	沿 [100] $p2gm$	沿 [010] $p2$
$a' = a_p$　$b' = b$	$a' = \frac{1}{2}b$　$b' = c_p$	$a' = \frac{1}{2}c$　$b' = \frac{1}{2}a$
原点在 $0, 0, z$	原点在 $x, 0, 0$	原点在 $0, y, 0$

最大不同构子群

I	[2] $C121(C2)$	(1; 2)+
	[2] $C\bar{1}(P\bar{1})$	(1; 3)+
	[2] $C1c1(Cc)$	(1; 4)+
IIa	[2] $P12/c1(P2/c)$	1; 2; 3; 4
	[2] $P12/n1(P2/c)$	1; 2; (3; 4) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
	[2] $P12_1/n1(P2_1/c)$	1; 3; (2; 4) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
	[2] $P12_1/c1(P2_1/c)$	1; 4; (2; 3) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
IIb	无	

最低指数的最大同构子群

IIc　[3] $C12/c1(b' = 3b)$ $(C2/c)$; [3] $C12/c1(c' = 3c)$ $(C2/c)$;
[3] $C12/c1(a' = 3a$ 或 $a' = 3a, c' = -a + c$ 或 $a' = 3a, c' = a + c)$ $(C2/c)$

最小不同构母群

I　[2] $Cmcm$; [2] $Cmca$; [2] $Cccm$; [2] $Ccca$; [2] $Fddd$; [2] $Ibam$; [2] $Ibca$; [2] $Imma$;
[2] $I4_1/a$; [3] $P\bar{3}12/c$; [3] $P\bar{3}2/c1$; [3] $R\bar{3}2/c$

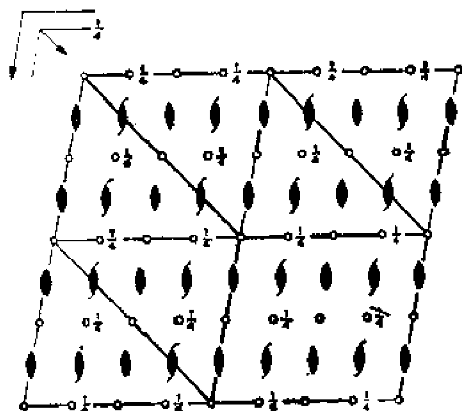
II　[2] $F12/m1(C2/m)$; [2] $C12/m1(2c' = c)$ $(C2/m)$; [2] $P12/c1(2a' = a, 2b' = b)$ $(P2/c)$

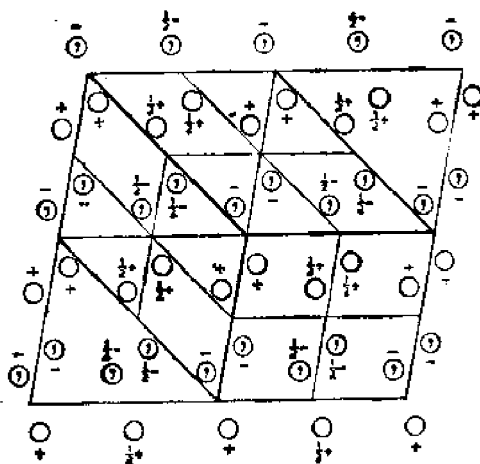
$C12/c1(15)$ 的第一种单胞选择

$C2/c$ C^6_{2h} $2/m$ 单斜晶系

No. 15

唯一性轴 b，不同单胞选择





$C\ 12/c\ 1$

唯一性轴 b， 第一种单胞选择



原点 在 $\bar{1}$ 在滑移面 c 上

无对称单元 $0\leqslant x\leqslant\frac{1}{2};0\leqslant y\leqslant\frac{1}{2};0\leqslant z\leqslant\frac{1}{2}$

选用的生成操作(1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$; (2); (3)

位置

多重性 坐标 反射条件

Wyckoff 字母

点对称性 $(0,0,0)+\quad\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$ 一般：

$8\ f\ 1$ (1) x,y,z (2) $\bar{x},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$

(3) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ (4) $x,\bar{y},z+\frac{1}{2}$

hkl: $h+k=2n$ $0k0$: $k=2n$

$h0l$: $h,l=2n$ $h00$: $h=2n$

$0kl$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$

$hk0$: $h+k=2n$

特殊：同上，加上

$4\ e\ 2$ $0,y,\frac{1}{4}$ $0,\bar{y},\frac{3}{4}$ 无额外条件

$4\ d\ \bar{1}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4},\frac{1}{4},0$ $4\ c\ \bar{1}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$ $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$ hkl: $k+l=2n$

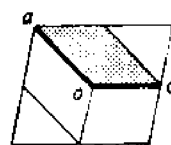
$4\ b\ \bar{1}$ $0,\frac{1}{2},0$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $4\ a\ \bar{1}$ $0,0,0$ $0,0,\frac{1}{2}$ hkl: $l=2n$

图 8-2(b) 空间群 $C12/c1(15)$

$A12/n1$

唯一性轴 b，第 2 种单胞选择 2

原点　在 $\bar{1}$ 在滑移面 n 上



无对称单元 $0\leqslant x\leqslant\frac{1}{2}$；$0\leqslant y\leqslant 1$；$0\leqslant z\leqslant\frac{1}{4}$

选用的生成操作 (1)；$t(1,0,0)$；$t(0,1,0)$；$t(0,0,1)$；$t\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$；(2)；(3)

位置

多重性　　　　坐标　　　　反射条件

Wyckoff 字母

点对称性　　$(0,0,0)+$　$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$　　**一般：**

8 f 1　(1) x,y,z　(2) $\bar{x}+\frac{1}{2},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$

(3) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$　(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$

hkl: $k+l=2n$　　$0k0$: $k=2n$

$h0l$: $h,l=2n$　　$h00$: $h=2n$

$0kl$: $k+l=2n$　　$00l$: $l=2n$

$hk0$: $k=2n$

特殊：同上，加上

4 e 2　$\frac{3}{4},y,\frac{3}{4}$　$\frac{1}{4},\bar{y},\frac{1}{4}$　　无额外条件

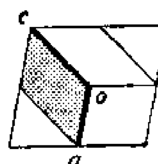
4 d $\bar{1}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$　$0,\frac{1}{4},\frac{3}{4}$　　4 c $\bar{1}$　$0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$　　hkl: $h=2n$

4 b $\bar{1}$　$0,\frac{1}{2},0$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$　　4 a $\bar{1}$　$0,0,0$　$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$　　hkl: $h+k=2n$

$I12/a1$

唯一性轴 b，第 3 种单胞选择

原点　在 $\bar{1}$ 在滑移面 a 上



无对称单元 $0\leqslant x\leqslant 1$；$0\leqslant y\leqslant\frac{1}{2}$；$0\leqslant z\leqslant\frac{1}{4}$

选用的生成操作 (1)；$t(1,0,0)$；$t(0,1,0)$；$t(0,0,1)$；$t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$；(2)；(3)

位置

多重性　　　　坐标　　　　反射条件

Wyckoff 字母

点对称性　　$(0,0,0)+$　$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$　　一般：

8 f 1　(1) x,y,z　(2) $\bar{x}+\frac{1}{2},y,\bar{z}$

(3) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$　(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y},z$

hkl: $h+k+l=2n$　　$0k0$: $k=2n$

$h0l$: $h,l=2n$　　$h00$: $h=2n$

$0kl$: $k+l=2n$　　$00l$: $l=2n$

$hk0$: $h+k=2n$

特殊：同上，加上

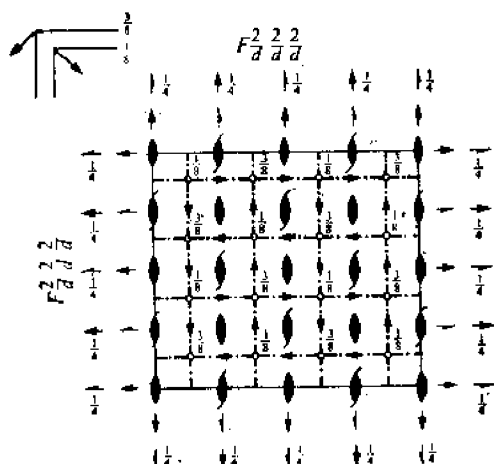
4 e 2　$\frac{1}{4},y,0$　$\frac{3}{4},\bar{y},0$　　无额外条件

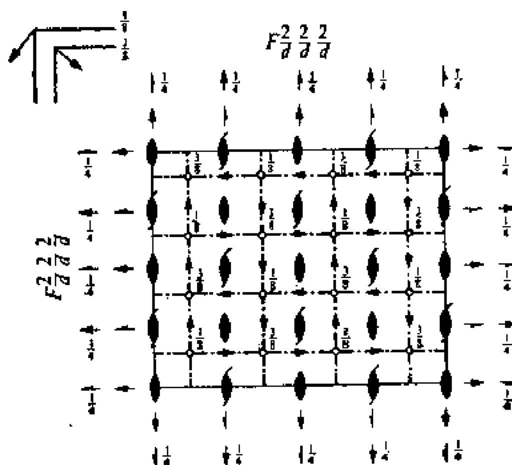
4 d $\bar{1}$　$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$　$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$　　4 c $\bar{1}$　$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$　$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$　　hkl: $l=2n$

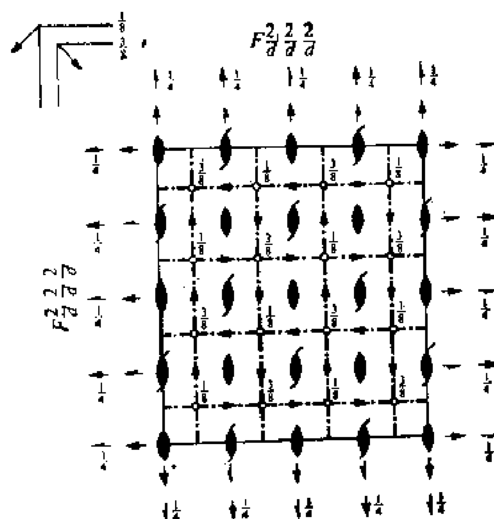
4 b $\bar{1}$　$0,\frac{1}{2},0$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$　　4 a $\bar{1}$　$0,0,0$　$\frac{1}{2},0,0$　　hkl: $h=2n$

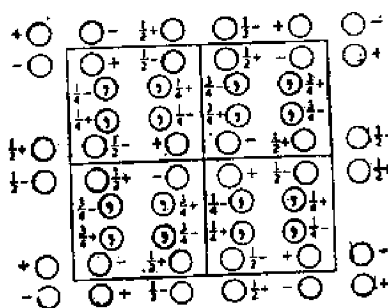
的不同单胞选择

第一种原点选择









原点 在 222，在 $-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}$(距 $\bar{1}$)

无对称单元 $0\leqslant x\leqslant\frac{1}{8}$; $0\leqslant y\leqslant\frac{1}{4}$; $0\leqslant z\leqslant 1$

对称操作

对 (0, 0, 0)+组

(1) 1 (2) 2 0, 0, z (3) 2 0, y, 0

(4) 2 x, 0, 0 (5) $\bar{1}$ $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ (6) $d\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$ $x, y, \frac{1}{8}$

(7) $d\left(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}\right)$ $x, \frac{1}{8}, z$ (8) $d\left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ $\frac{1}{8}, y, z$

对 $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$+组

(1) $t\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ (2) $2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $0, \frac{1}{4}, z$ (3) $2\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ $0, y, \frac{1}{4}$

选用的生成操作 (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$; $t\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$;

(2); (3); (5)

位置

多重性　　　　坐标　　　　反射条件

Wyckoff 字母

点对称性　$(0,0,0)+$　$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$　$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)+$　$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$　一般:

32 h 1 (1) x,y,z　(2) $\bar{x},\bar{y},z$　hkl: $h+k=2n$ 和 $h+l$, $k+l=2n$

(3) $\bar{x},y,\bar{z}$　(4) $x,\bar{y},\bar{z}$

(5) $\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4}$　(6) $x+\frac{1}{4},y+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4}$　$0kl$: $k+l=4n$ 和 $k,l=2n$

(7) $x+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{1}{4},z+\frac{1}{4}$　(8) $\bar{x}+\frac{1}{4},y+\frac{1}{4},z+\frac{1}{4}$

$h0l$: $h+l=4n$ 和 $h,l=2n$

$hk0$: $h+k=4n$ 和 $h,k=2n$

$h00$: $h=4n$

$0k0$: $k=4n$

$00l$: $l=4n$

特殊: 同上，加上

16 g ..2　$0,0,z$　$0,0,\bar{z}$　$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4}$　$\frac{1}{4},\frac{1}{4},z+\frac{1}{4}$

16 f .2.　$0,y,0$　$0,\bar{y},0$　$\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{1}{4},\frac{1}{4}$　$\frac{1}{4},y+\frac{1}{4},\frac{1}{4}$

16 e 2..　$x,0,0$　$\bar{x},0,0$　$\bar{x}+\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$　$x+\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$

（以上三行）hkl: $h=2n+1$ 或 $h+k+l=4n$

16 d $\bar{1}$　$\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}$　$\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{5}{8}$　$\frac{3}{8},\frac{5}{8},\frac{3}{8}$　$\frac{5}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}$

16 c $\bar{1}$　$\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$　$\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{1}{8}$　$\frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{7}{8}$　$\frac{1}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}$

（以上两行）hkl: $h=2n+1$ 或 $h,k,l=4n+2$ 或 $h,k,l=4n$

8 b 222　$0,0,\frac{1}{2}$　$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$

8 a 222　$0,0,0$　$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$

（以上两行）hkl: $h=2n+1$ 或 $h+k+l=4n$

特殊投影的对称性

沿 [001] $c2mm$　$a'=\frac{1}{2}a$　$b'=\frac{1}{2}b$　原点在 $0,0,z$

沿 [100] $c2mm$　$a'=\frac{1}{2}b$　$b'=\frac{1}{2}c$　原点在 $x,0,0$

沿 [010] $c2mm$　$a'=\frac{1}{2}c$　$b'=\frac{1}{2}a$　原点在 $0,y,0$

最大不同构子群

I　[2]$F222$　(1; 2; 3; 4)+

[2]$F112/d(C2/c)$　(1; 2; 5; 6)+

(4) 2 $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$　　(5) $\bar{1}$ $\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$　　(6) $d\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$ $x, y, \frac{3}{8}$

(7) $d\left(\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}\right)$ $x, \frac{3}{8}, z$　(8) $d\left(0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ $\frac{1}{8}, y, z$

对 $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$+组

(1) $t\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$　　(2) 2 $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $\frac{1}{4}, 0, z$　　(3) 2 $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$

(4) 2 $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$ $x, 0, \frac{1}{4}$　(5) $\bar{1}$ $\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$　　(6) $d\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$ $x, y, \frac{3}{8}$

(7) $d\left(\frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4}\right)$ $x, \frac{1}{8}, z$　(8) $d\left(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ $\frac{3}{8}, y, z$

对 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$+组

(1) $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$　　(2) 2 $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$　　(3) 2 $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ $\frac{1}{4}, y, 0$

(4) 2 $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$ $x, \frac{1}{4}, 0$　(5) $\bar{1}$ $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$　　(6) $d\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$ $x, y, \frac{1}{8}$

(7) $d\left(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}\right)$ $x, \frac{3}{8}, z$　(8) $d\left(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$ $\frac{3}{8}, y, z$

图 8-3(a) 空间群

图,此时 $\boldsymbol{b}$ 在纸面上但 $\boldsymbol{c}$ 不在纸面上 ($\beta \neq 90°$), 故图中标以 b 和 c_p; 左下图是沿 $\boldsymbol{c}$ 轴的投影图,此时 $\boldsymbol{b}$ 在纸面上但 $\boldsymbol{a}$ 不在纸面上, 故图中标以 b 和 a_p; 右下图是一般位置沿唯一性轴的投影图.

我们对单斜晶系中八种具有有心点阵或具有滑移面的空间群的唯一性轴 b 或唯一性轴 c 两种定向中任一种,都另给出了一个对比三种单胞选择的简要图表. 例如图 8-2(b) 左页上半部的两幅图分别是四个相邻单胞的沿唯一性轴 $\boldsymbol{b}$ 轴的投影图,它们包含了用粗线标出的三种单胞.左图显示对称元素的配置,右图显示一般位置的配置.本图的左下页,右上页和右下页分别是第 1, 第 2 和第 3 种单胞选择的概要表, 其标题行右边的小示意图用于指出单胞和基矢的选取方法.

单斜空间群唯一性轴 b 的一般位置图中表示点的高度的符号 + 和 - 分别代表 $+y$ 和 $-y$ 值 (y 值任意), 其它非立方空间群一般位置图中的符号+和-都代表沿 z 方向的高度. 用小圆圈○和有逗号的小圆圈⊙表示的点是由倒反、旋转倒反或镜面反映联系着的,因而互成对映关系. 当存在着平行于投影面的镜面时,在投影图中重叠的两位置用被直径分成两半的圆-①+表示.

每个立方空间群都有一个对称元素沿 [001] 的投影图, 该图的详细情况参看本书 8-3-5节和 Buerger 的专著[2]. 对面心立方点阵,只给出了单胞的 1/4 (一个象限),因为面心单胞的其它三个象限的对称元素的投影的配置可通过将其平移而得到. 在对称元素投影图之下是三幅一般位置图,图中一般位置的点处于透明的多面体的顶点,起始点的坐标一律取为 $x=0.048, y=0.12, z=0.08$. 中间的图相对于左图旋转 6°, 构成一对体视图;右图相对于中间的图又旋转了 6°, 也构成一对体视图. 两对体视图的优点是: 若在某一对图中观察多面体时某些点重叠了, 在另一对图中就不会重叠. 左图中的分数表示该多面体的中心的高度.

常用的对称元素的图示符号见本书图 1-3, 图 1-6 和表 1-1. 立方空间群中出现的

[2]$F12/d1(C2/c)$　(1; 3; 5; 7)+

[2]$F2/d11(C2/c)$　(1; 4; 5; 8)+

[2]$Fdd2$　(1; 2; 7; 8)+

[2]$Fd2d(Fdd2)$　(1; 3; 6; 8)+

[2]$F2dd(Fdd2)$　(1; 4; 6; 7)+

IIa　无

IIb　无

最低指数的最大同构子群

IIc　[3]$Fddd$($a'=3a$ 或 $b'=3b$ 或 $c'=3c$)

最小不同构母群

I　[2]$I4_1/amd$; [2]$I4_1/acd$; [3]$Fd\bar{3}$

II　[2]$Pnnn$($2a'=a$, $2b'=b$, $2c'=c$)

$Fddd$(70)，原点在 222

与投影面斜交的对称元素的图示符号见本章图 8-5，图 8-6 和图 8-7.

8-2-2　原点

适当选择原点有利于晶体结构的测定和描述，特别是当用直接法(见参考文献 [3])测定晶体结构时．空间群图表选择原点的习惯是：

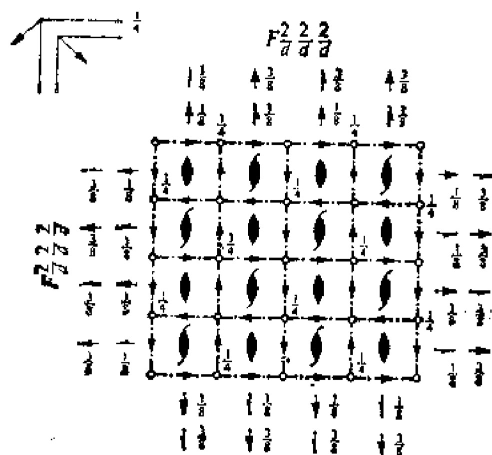
(1) 90 种中心对称的空间群选倒反中心作为原点．如图 8-2 所示空间群 $C2/c$(15) 的原点在 $\bar{1}$ 处．其中 24 种空间群含有不在对称中心的高对称性点，就再选高对称性点为原点．如图 8-3(a) 和 (b) 就是空间群 $Fddd$(70) 的分别以对称性为 222 的点和以对称中心为原点的两套图表．

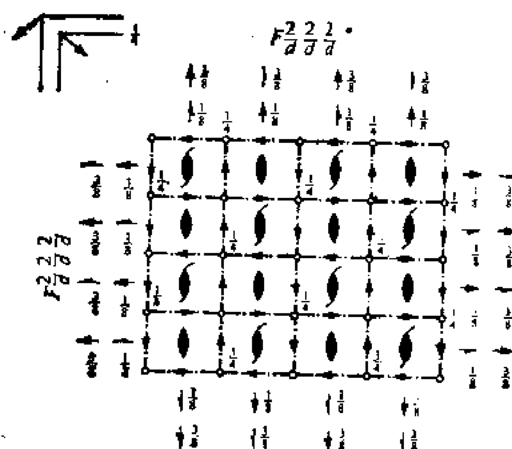
(2) 空间群 $P2_12_12_1$(19) 的三个方向上的 2_1 螺旋轴互不相交，就这样取原点，使三对 2_1 螺旋轴 (每对 2_1 轴互相平行) 对称地围绕着这原点，即原点位于三对 2_1 轴的中心．其它一些含有 $P2_12_12_1$ 为其子群的非中心对称空间群也同样地取原点，如：$I2_12_12_1$(24)，$P2_13$(198)，$I2_13$(199)，$F4_132$(210)，$P4_332$(212)，$P4_132$(213) 和 $I4_132$(214)．

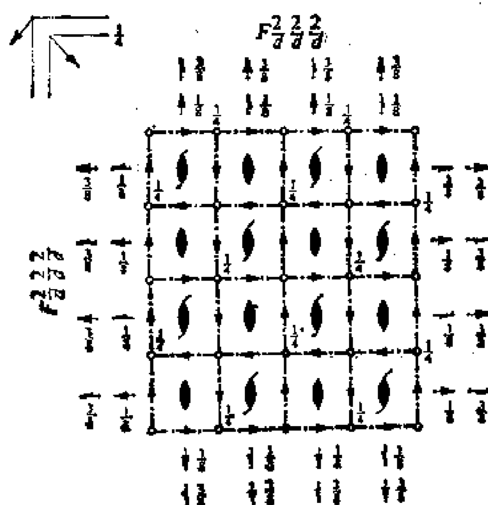
(3) 对于非中心对称空间群，原点一般取在最高对称性点处．如图 8-1 所示空间群 $Cmm2$(35) 的原点就取在对称性为 $mm2$ 的点．如果位置对称性都不比 1 高，除了第 (2) 条所列情况外，通常把原点放在螺旋轴上，或在滑移面上，或在若干这样的对称元素的交点上．

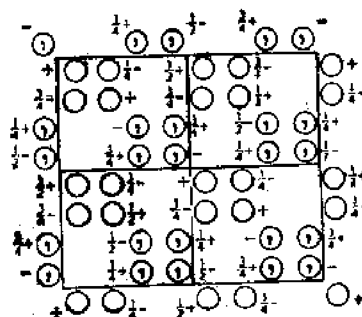
空间群图表在原点这一条中首先给出原点的位置对称性，然后标出通过原点的对称元素．对于原点有两种选法的空间群，还给出该原点相对于另一原点的关系．如图 8-1 中有“原点在$mm2$”(原点在对称性为$mm2$的点上)，图 8-2(a) 中有“原点在 $\bar{1}$ 在滑移面 c 上”(原点在对称性为$\bar{1}$的点，在滑移面 c 上)，图8-3(a)中有“原点在222，在$-\frac{1}{8}$，$-\frac{1}{8}$，$-\frac{1}{8}$ (距$\bar{1}$)”$\left[\text{原点在 222 处，距离 }\bar{1}\text{ (图 8-3(b) 的原点)}\left(-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}\right)\right]$，而图 8-3(b) 中

第 2 种原点选择









原点 在 $\bar{1}$ 在 *ddd*, 在 $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$(距 222)

无对称单元 $0\leqslant x\leqslant\frac{1}{8}$, $-\frac{1}{8}\leqslant y\leqslant\frac{1}{8}$; $0\leqslant z\leqslant 1$

对称操作

对 (0, 0, 0)+组

(1) 1　(2) 2 $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, z　(3) 2 $\frac{3}{8}$, y, $\frac{3}{8}$

(4) 2 x, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$　(5) $\bar{1}$ 0, 0, 0　(6) $d\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},0\right)$ x, y, 0

(7) $d\left(\frac{1}{4},0,\frac{1}{4}\right)$ x, 0, z　(8) $d\left(0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$ 0, y, z

对 $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$+组

(1) $t\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$　(2) $2\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$ $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$, z　(3) $2\left(0,\frac{1}{2},0\right)$ $\frac{3}{8}$, y, $\frac{1}{8}$

No. 70 $\qquad$ ***Fddd***

选用的生成操作 (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$; $t\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$;

(2); (3); (5)

位置

多重性 $\qquad$ 坐标 $\qquad$ 反射条件

Wyckoff 字母

点对称性 $\qquad (0,0,0)+\ \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+\ \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)+\ \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$ $\qquad$ 一般:

32 h 1 $\quad$ (1) x, y, z $\quad$ (2) $\bar{x}+\frac{3}{4}, \bar{y}+\frac{3}{4}, z$ $\quad$ (3) $\bar{x}+\frac{3}{4}, y, \bar{z}+\frac{3}{4}$

(4) $x, \bar{y}+\frac{3}{4}, \bar{z}+\frac{3}{4}$ $\quad$ (5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ $\quad$ (6) $x+\frac{1}{4}, y+\frac{1}{4}, \bar{z}$

(7) $x+\frac{1}{4}, \bar{y}, z+\frac{1}{4}$ $\quad$ (8) $\bar{x}, y+\frac{1}{4}, z+\frac{1}{4}$

hkl: $h+k$, $h+l$, $k+l=2n$

$0kl$: $k+l=4n$, $k,l=2n$

$h0l$: $h+l=4n$, $h,l=2n$

$hk0$: $h+k=4n$, $h,k=2n$

$h00$: $h=4n$

$0k0$: $k=4n$

$00l$: $l=4n$

特殊: 同上,加上

16 g ..2 $\quad \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, z$ $\quad \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \bar{z}+\frac{3}{4}$ $\quad \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \bar{z}$ $\quad \frac{3}{8}, \frac{7}{8}, z+\frac{1}{4}$

16 f .2. $\quad \frac{1}{8}, y, \frac{1}{8}$ $\quad \frac{5}{8}, \bar{y}+\frac{3}{4}, \frac{1}{8}$ $\quad \frac{7}{8}, \bar{y}, \frac{7}{8}$ $\quad \frac{3}{8}, y+\frac{1}{4}, \frac{7}{8}$

16 e 2.. $\quad x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ $\quad \bar{x}+\frac{3}{4}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}$ $\quad \bar{x}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$ $\quad x+\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}$

(16 g, 16 f, 16 e) hkl: $h=2n+1$ 或 $h+k+l=4n$

16 d $\bar{1}$ $\quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ $\quad \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ $\quad \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$

16 c $\bar{1}$ $\quad 0, 0, 0$ $\quad \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$ $\quad \frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4}$ $\quad 0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$

(16 d, 16 c) hkl: $h=2n+1$ 或 $h,k,l=4n+2$ 或 $h,k,l=4n$

8 b 222 $\quad \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}$ $\quad \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}$

8 a 222 $\quad \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ $\quad \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$

(8 b, 8 a) hkl: $h=2n+1$ 或 $h+k+l=4n$

特殊投影的对称性

沿 [001] $c2mm$ $\quad a'=\frac{1}{2}a \quad b'=\frac{1}{2}b$ $\quad$ 原点在 $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, z$

沿 [100] $c2mm$ $\quad a'=\frac{1}{2}b \quad b'=\frac{1}{2}c$ $\quad$ 原点在 $x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$

沿 [010] $c2mm$ $\quad a'=\frac{1}{2}c \quad b'=\frac{1}{2}a$ $\quad$ 原点在 $\frac{1}{8}, y, \frac{1}{8}$

(4) $2\ \ x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$　　(5) $\bar{1}\ 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$　　(6) $d\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)\ x, y, \frac{1}{4}$

(7) $d\left(\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}\right)\ x, \frac{1}{4}, z$ (8) $d\left(0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)\ 0, y, z$

对 $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$+组

(1) $t\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$　　(2) $2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)\ \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, z$ (3) $2\ \ \frac{1}{8}, y, \frac{1}{8}$

(4) $2\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)\ x, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$ (5) $\bar{1}\ \ \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$　　(6) $d\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)\ x, y, \frac{1}{4}$

(7) $d\left(\frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4}\right)\ x, 0, z$ (8) $d\left(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)\ \frac{1}{4}, y, z$

对 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$+组

(1) $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$　　(2) $2\ \ \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, z$　　(3) $2\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)\ \frac{1}{8}, y, \frac{3}{8}$

(4) $2\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)\ x, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$ (5) $\bar{1}\ \ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$　　(6) $d\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)\ x, y, 0$

(7) $d\left(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}\right)\ x, \frac{1}{4}, z$ (8) $d\left(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)\ \frac{1}{4}, y, z$

图 8-3(b) 空间群

则有"原点 $\bar{1}$ 在 ddd, 在 $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$(距 222)"$\Big($原点在 $\bar{1}$，在三个 d 滑移面的交点，相对于图 8-3(a) 的原点 222 的距离是 $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\Big)$.

8-2-3 无对称单元

空间群的无对称单元是空间中的一部分区域，由它出发施以该空间群的对称操作，就恰好填满了整个空间. 因此，无对称单元包含了为充分描述晶体结构所必需的一切信息，是基本的区域. 由上述定义可知，镜面必是无对称单元的界面；2 次轴可平分界面，也可是无对称单元的棱边；其它旋转轴必是无对称单元的棱边；倒反中心或构成无对称单元的顶点，或位于无对称单元的界面或棱边的中点.

当不能由对称性唯一地选定无对称单元时，尽可能选得使它包含一个或几个完整的分子. 在国际晶体学表 A 卷[1]中则选得使 Fourier 求和较为方便.

对三斜、单斜和正交空间群，无对称单元选成平行六面体，它的一个顶点在单胞原点，界面平行于单胞侧面，可用下列方程表述:

$$0 \leqslant x \leqslant p_1,\ 0 \leqslant y \leqslant p_2,\ 0 \leqslant z \leqslant p_3 \qquad (8\text{-}1a)$$

例如图 8-2 所示单斜空间群 $C2/c(15)$ 的无对称单元的方程是

$$0 \leqslant x \leqslant \frac{1}{2},\ 0 \leqslant y \leqslant \frac{1}{2},\ 0 \leqslant z \leqslant \frac{1}{2}$$

图 8-1 和图 8-3 所示两种正交空间群的无对称单元也有类似的表述.

对于更高对称性的空间群，原点不一定是无对称单元的顶点，无对称单元的界面也可能不平行于单胞的侧面. 这时，平行六面体

最大不同构子群

I	[2]$F222$	(1; 2; 3; 4)+
	[2]$F112/d$($C2/c$)	(1; 2; 5; 6)+
	[2]$F12/d1$($C2/c$)	(1; 3; 5; 7)+
	[2]$F2/d11$($C2/c$)	(1; 4; 5; 8)+
	[2]$Fdd2$	(1; 2; 7; 8)+
	[2]$Fd2d$($Fdd2$)	(1; 3; 6; 8)+
	[2]$F2dd$($Fdd2$)	(1; 4; 6; 7)+
IIa	无	
IIb	无	

最低指数的最大同构子群

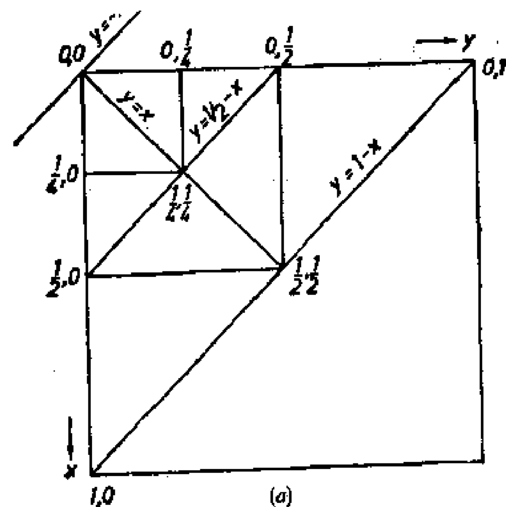
IIc [3]$Fddd$($a' = 3a$ 或 $b' = 3b$ 或 $c' = 3c$)

最小不同构母群

I [2]$I4_1/amd$; [2]$I4_1/acd$; [3]$Fd\bar{3}$

II [2]$Pnnn$($2a' = a$, $2b' = b$, $2c' = c$)

$Fddd$(70), 原点在 $\bar{1}$



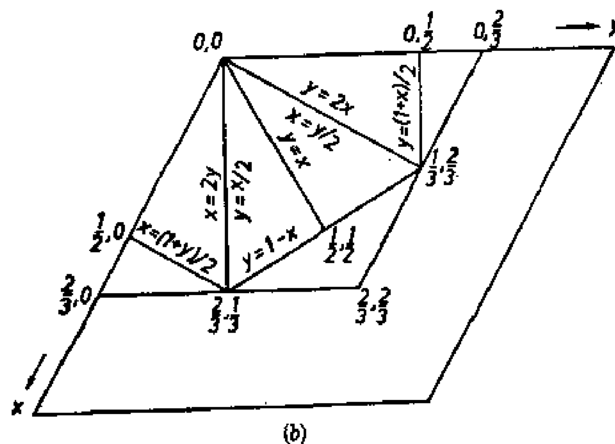


图 8-4 空间群图表中 (a) 四方晶族和 (b) 六角晶族的无对称单元的界面，点的坐标标出无对称单元在 $z=0$ 的平面上的顶点[1]

$$p_1 \leqslant x \leqslant p_1', \ p_2 \leqslant y \leqslant p_2', \ p_3 \leqslant z \leqslant p_3' \tag{8-1b}$$

可能等于也可能大于无对称单元。在后一种情况下，平行六面体内的界面用不等式给出，如：

$$x \leqslant y, \ y \leqslant \frac{1}{2} - x \tag{8-1c}$$

等等。图 8-4(a) 与 (b) 分别给出了四方与六角坐标系中出现的界面和它们的代数方程。

对于复杂的空间群，计算 Fourier 合成的较容易的方法是考虑式 (8-1b) 所列举的平行六面体，而不考虑式 (8-1c) 所给出的无对称单元的附加界面。当由无对称单元内的 Fourier 合成乘以多重性因子以计算某些量时，例如计算电子数时，界面、棱边和顶点处的值应该分别乘以权重 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{4}$ 和 $\frac{1}{8}$。

在三角、六角特别是立方晶系中，无对称单元的形状可能比较复杂，所以还列出了它的顶点的坐标。图 8-4(b) 给出了六角坐标系中无对称单元在 $z=0$ 的平面上的顶点的坐标。

§ 8-3　对称操作，对称元素的配置和一般位置的坐标

8-3-1　对称操作与一般位置的坐标

设空间群 $\boldsymbol{G}$ 的平移群为 $\boldsymbol{T}$($\boldsymbol{T}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的不变子群)，则空间群 $\boldsymbol{G}$ 可展开成其平移群 $\boldsymbol{T}$ 的右陪集：

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{T} + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_2, \ \boldsymbol{w}_2) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_3, \ \boldsymbol{w}_3) + \cdots + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{W}_h, \ \boldsymbol{w}_h) \tag{8-2a}$$

其中各陪集的代表操作

$$(\boldsymbol{I}, \ \boldsymbol{o}), \ (\boldsymbol{W}_2, \ \boldsymbol{w}_2), \ (\boldsymbol{W}_3, \ \boldsymbol{w}_3), \cdots, \ (\boldsymbol{W}_h, \ \boldsymbol{w}_h) \tag{8-2b}$$

是空间群的点群

$$\boldsymbol{P} = \{\boldsymbol{I}, \ \boldsymbol{W}_2, \ \boldsymbol{W}_3, \ \cdots, \ \boldsymbol{W}_h\} \tag{8-2c}$$

的 h 个对称操作的同形操作。这里 h 是空间群的点群 $\boldsymbol{P}$ 的阶。

全部形如

$$(\boldsymbol{I}, \ \boldsymbol{t}_j) \tag{8-3a}$$

的平移对称操作的集合

$$\boldsymbol{U} = \{(\boldsymbol{I}, \ \boldsymbol{t}_j)\} \tag{8-3b}$$

构成一个群。式中

$$\boldsymbol{t}_j = u_j\boldsymbol{a} + v_j\boldsymbol{b} + w_j\boldsymbol{c} \tag{8-3c}$$

$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 是惯用晶胞的基矢，u_j，v_j 和 w_j 是整数。对简单点阵 (P) 的空间群而言，$\boldsymbol{U}$ 就是空间群的平移群 $\boldsymbol{T}_P$，即

$$\boldsymbol{T}_P = \boldsymbol{U} \tag{8-4}$$

体心点阵 (I) 的空间群的平移群

$$\boldsymbol{T}_I = \boldsymbol{U}\left\{(\boldsymbol{I}, \ \boldsymbol{o}) + \left(\boldsymbol{I}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)\right\} \tag{8-5}$$

其中花括弧内是全同操作 I 与体心平移操作 $\left(I, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 的集合，式 (8-5) 表示体心点阵的平移群是此集合与简单点阵平移群 U 的乘积。

同理，面心点阵 (F) 空间群的平移群是

$$T_F = U\left\{(I, o) + \left(I, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) + \left(I, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) + \left(I, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\right\} \quad (8\text{-}6)$$

侧心点阵，例如 C 心点阵的平移群是

$$T_C = U\left\{(I, o) + \left(I, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\right\} \quad (8\text{-}7)$$

用六角坐标表示的菱面体点阵 (R) 的平移群是：

$$T_R = U\left\{(I, o) + \left(I, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\right) + \left(I, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}\right)\right\} \quad (8\text{-}8)$$

由此可见，对于每一种点阵类型，空间群的平移群 T 的类型是已知的，它恰是单胞基矢 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 的整数之和（见式 (8-3c)）构成的平移的集合 U 与 n_c 个有心点阵平移 (I, t_i') $(i=1, 2, \cdots, n_c)$ 构成的集合之乘积，这里 n_c 是表 5-2 所列每个单胞内的阵点数。

按式 (8-2a) 空间群的对称操作数目是无限多的，但其中只有 $n_c h$ 个形如

$$(I, t_i')(W_j, w_j) = (W_j, w_j + t_i') \begin{pmatrix} j = 1, 2, \cdots, h; \\ i = 1, 2, \cdots, n_c \end{pmatrix}$$

的操作是基本的，其余操作只不过是在这些操作之后再施以基矢的整数倍平移(见式 (8-3c) 而已。空间群图表的左下页（见图 8-1，8-2 和 8-3）具体地列出了这 $n_c h$ 个对称操作的类型，及相应的对称元素的方向和位置。这些符号的意义及其与对称操作矩阵的关系详见本书 § 1-7。

从任意的坐标为 x, y, z 的位置出发，用空间群的 $n_c h$ 个对称操作对它进行变换，就可得到总共 $n_c h$ 个在对称性上等效的位置，叫做一般位置 (general positions)。空间群图表中还具体地列出了这 $n_c h$ 个一般位置的坐标。

例如，图 8-3(a) 所示空间群 $Fddd(70)$ 以 222 为原点的图表左页下部在“对称操作”(Symmetry operations) 条款内列举了所有基本对称操作的类型以及相应的对称元素的方向和位置。空间群 $Fddd(70)$ 是面心点阵 (F)，$n_c = 4$，其点群 mmm 的阶 $h = 8$，故共列举有 $n_c h = 4 \times 8 = 32$ 个对称操作。它们分成 $n_c = 4$ 组，分别标以“对 (0, 0, 0)+组” [For(0, 0, 0) + set] “对 $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$+组” 等等，分别表示该组操作是由式 (8-2b) 所示的八个操作与有心平移 (0, 0, 0)，$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 等组合而得到的。在图 8-3(a) 右页“位置”(Positions) 条款内则列举了对应于这些基本对称操作的一般位置的坐标。其中在符号“32h”(其意义详见 § 8-4) 之后的序号为 (1)，(2)，…，(8) 的坐标分别由“对称操作”(Symmetry operations) 条款中“对 (0, 0, 0)+组”内序号为 (1)，(2)，…，(8) 的对称操作产生；其它三组标有“对 $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ + 组”，“对

$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$+组"和"对 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$+组"的对称操作所对应的一般位置的坐标，只需往 $32h$ 位置所列坐标分别加上 $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$即得.例如,"对 (0, 0, 0) + 组"中的第 (6) 号操作"$d\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$ $x, y, \frac{1}{8}$"表示金刚石滑移,滑移面的方程是 $x, y, z=\frac{1}{8}$，即垂直于[001]方向的位于 $z=\frac{1}{8}$ 的面，滑移量 $w_i=\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$. 由§1-7知道这操作的 (4×4) 矩阵是

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/4 \\ 0 & 1 & 0 & 1/4 \\ 0 & 0 & -1 & 1/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{8-9a}$$

由它得到的等效位置坐标就是 $x+\frac{1}{4}, y+\frac{1}{4}, \bar{z}+\frac{1}{4}$，即"$32h$"位置中第(6)号等效位置的坐标. 而在"对 $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$+组"中的第(6)号操作"$d\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$ $x, y, \frac{3}{8}$"则表示垂直于[001]方向的位于 $z=\frac{3}{8}$ 处的滑移面所对应的金刚石滑移操作，滑移分量为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$，相应的 (4×4) 矩阵是

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/4 \\ 0 & 1 & 0 & 3/4 \\ 0 & 0 & -1 & 3/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{8-9b}$$

由它得到的等效位置坐标是 $x+\frac{1}{4}, y+\frac{3}{4}, \bar{z}+\frac{3}{4}$，即有心平移 $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 与"$32h$"位置中第(6)号位置的坐标之和.

一般位置的坐标其实也就是对称操作矩阵的缩写，如由坐标 $x+\frac{1}{4}, y+\frac{3}{4}, \bar{z}+\frac{3}{4}$ 立即可知其对称操作矩阵如式(8-9b)所示,因为

$$\begin{pmatrix} x+\frac{1}{4} \\ y+\frac{3}{4} \\ -z+\frac{3}{4} \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/4 \\ 0 & 1 & 0 & 3/4 \\ 0 & 0 & -1 & 3/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

因此,一般位置坐标也就是对称操作的代数描述.而在"对称操作"条款内则给出了对称操

作的几何描述，即对称操作的类型，相应的对称元素的方向和位置．同一序号之下的这两种描述对应于同一个对称操作．

8-2-1 节中所述空间群的一般位置配置图其实就是一般位置坐标的图示．读者试将图 8-3(a) 左页的右下图（一般位置图）中各圆圈与右页所列一般位置坐标一一对应起来．

8-3-2 生成操作[1]

空间群的生成操作列在空间群图表右页上方，例如 $Fddd(70)$ 在"选用的生成操作"(Generators selected) 条款中列举了 (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; $t\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$; $t\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$; (2); (3); (5)．它们依次代表全同操作，沿三个基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 的平移，两个有心点阵平移，以及第 (2), (3), (5) 号对称操作．作出这些操作的乘幂的乘积就可得到空间群的全部对称操作，仅用这些对称操作就可由坐标为 x, y, z 的位置生成所有的一般位置．

全同操作以及沿单胞三个基矢的平移 $t(1, 0, 0)$, $t(0, 1, 0)$, $t(0, 0, 1)$ 总是选作生成操作，由它们就可得到式 (8-3) 所示平移群 $\boldsymbol{U}$．有心平移或其中的一部分也应选作生成操作，它们与平移群 $\boldsymbol{U}$ 一起就可得到空间群的平移群 $\boldsymbol{T}$，见式 (8-4) 到 (8-8)．由式 (8-2a) 可知，为要得到空间群的全部操作，要求从剩余的生成操作能得到 h 个陪集的代表操作 $(\boldsymbol{W}_j, \boldsymbol{w}_j)$ $(j = 1, 2, \cdots, h)$，即每个陪集中能生成一个操作．例如，由空间群 $Fddd(70)$ 的第 (2), (3), (5) 号操作可得到"对称操作"条款中所列其余四个操作：

$$(2)\ (3) = (4)$$
$$(2)\ (5) = (6)$$
$$(3)\ (5) = (7)$$
$$(4)\ (5) = (8)$$

读者试将上述各操作表为 (4×4) 矩阵并用矩阵乘法验证以上各式．

原则上说，生成操作的选法不是唯一的．对于空间群 $Fddd(70)$，也可不选第 (2), (3), (5) 号操作，而选 (2), (4), (5)，或 (3), (4), (5)，或 (6), (7), (8) 等等．而且，原则上说，只需选沿某一组初基胞基矢的平移作为平移类的生成操作，例如空间群 $Fddd(70)$ 选 $t(0,0,1)$, $t\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $t\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ 三者，就可生成 $t(1, 0, 0)$ 和 $t(0, 1, 0)$．在国际晶体学表 A 卷[1]中选生成操作有下列约定的原则：

(1) 同晶类的空间群尽可能选同类对称操作．例如晶类 $2/m$ 统一选与 2 和 $\bar{1}$ 同形的操作为生成操作，即 $P2/m(10)$ 选 2 和 $\bar{1}$ 为生成操作，$P2_1/m(11)$ 选 2_1 和 $\bar{1}$，$C2/m(12)$ 选 2 和 $\bar{1}$，$P2/c(13)$ 选 2 和 $\bar{1}$，$P2_1/c(14)$ 选 2_1 和 $\bar{1}$，$C2/c(15)$ 选 2 和 $\bar{1}$ 为生成操作．

(2) 生成操作及其顺序要选得突出该空间群的尽可能多的子群．例如面心点阵的平移群 T_F，不选初基胞的三个基矢为生成操作，而选惯用晶胞的三个基矢为生成操作，由

它们生成的群 $\boldsymbol{U}$ 是面心点阵的平移群 $\boldsymbol{T}_F$ 的子群，然后再选两个有心平移作为生成操作，就可由 $\boldsymbol{U}$ 生成平移群 $\boldsymbol{T}_F$. 再如空间群 $P622(177)$，除平移生成操作外，先选 $3^+[001]$ 为生成操作,由它可得到 $P622$ 的子群 $P311$；再选 $2[001]$ 为生成操作，于是生成了 $P622$ 的最大不同构子群 $P611$；再选 $2[110]$ 为生成操作,就可生成空间群 $P622$。

(3) 生成操作应适当选择，使得当由生成操作的乘幂的乘积生成该空间群的对称操作时,仅出现二次乘幂. 例如,原则上说,空间群 $P622(177)$ 不必选 $3^+[001]$ 和 $2[001]$ 为生成操作,只需选 $6^+[001]$，但由 $6^+[001]$ 生成 $2[001]$，$3^-[001]$ 和 $6^-[001]$ 分别需要三次,四次和五次乘幂.

(4) 中心对称空间群总是选某倒反操作(尽可能选位于坐标原点的倒反中心)作为生成操作,如 $Fddd(70)$ 选了第 (5) 号操作为生成操作.

8-3-3 由空间群简略 HM 符号求其对称操作[1,4]

空间群的简略 HM 符号已包括了该空间群的某一组生成操作的信息,此外还有些符号的作用是指明各对称元素的方向. 例如图 8-1 所示空间群 $Cmm2(35)$，由这符号立即知道它属于 C 心正交点阵，因而知道它的平移群的类型. 大写字母 C 之后第三位的 2 代表 $2[001]$，第二位的 m 代表 $m[010]$，它们是两个非平移的生成操作,即图 8-1 右页中"选用的生成操作"条款内所列第 (2)，(3) 号操作.简略 HM 符号 $Cmm2$ 中头一个 m 是用来指明各对称元素的方向的.

另一些空间群的简略 HM 符号中给出的生成操作与国际晶体学表 A 卷[1]所列举的生成操作不一致,但仍可以由它们求出该空间群的全部对称操作. 首先,根据表示有心类型的大写字母和该空间群的点群，可立即知道空间群的点阵类型,即平移群 $\boldsymbol{T}$ 的类型. 其次,由大写字母后的符号立即可知一组生成操作 ($\boldsymbol{W}$, $\boldsymbol{w}_t + \boldsymbol{w}_l$) 中的点操作部分 $\boldsymbol{W}$ 和内禀平移分量 (即螺旋或滑移分量) $\boldsymbol{w}_t$. 各生成操作中的位置分量 $\boldsymbol{w}_l$ 依赖于坐标原点的选择，通常先选某个生成操作的位置分量为零，例如选立方空间群的三次轴的位置分量为零，然后再根据对称操作的乘法关系确定其它生成操作的位置分量. 例如，空间群 $Fddd$ 属面心点阵 (F)，有垂直于 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 的三个金刚石滑移 d. 这些滑移反映的点操作部分依次是 $m[100]$，$m[010]$ 和 $m[001]$. 因此，空间群 $Fddd$ 的点群是 $mmm(D_{2h})$，属于正交晶系，故为面心正交点阵. 这样就确定了 $Fddd$ 的平移群 $\boldsymbol{T}$. 点群 mmm 的阶数 $h=8$，其 8 个对称操作,除了全同操作 1 和上述三个镜面反映外,还有三个 2 次旋转操作 $2[100]$，$2[010]$ 和 $2[001]$，以及一个倒反操作 $\bar{1}$.这三个 2 次旋转操作各是两个反映操作的乘积:

$$\left.\begin{aligned} 2[100] &= (m[010])\,(m[001]) \\ 2[010] &= (m[001])\,(m[100]) \\ 2[001] &= (m[100])\,(m[010]) \end{aligned}\right\} \qquad (8\text{-}10a)$$

而倒反操作则是任意一个 2 次旋转操作同垂直于它的反映操作的乘积,例如:

$$\bar{1} = (2[100])\,(m[100]) \qquad (8\text{-}10b)$$

现在的任务是求空间群 $Fddd$ 的与上述 8 个点操作同形的操作,即上述 8 个点操作各与某一平移组成的复合操作. 在这 8 个基本操作中，可以取 3 个金刚石滑移作为生成对称操作,其它 3 个 2 次旋转型的操作以及倒反操作则可用类似于式 (8-10) 的式子求出. 但

空间群 $Fddd$ 中这 3 个滑移面相对于坐标原点的位置暂时还不知道，因而不能具体列出这 3 个滑移反映操作中垂直于滑移面方向的平移分量(即其位置分量)，只好暂时将它们分别记为 $(t_1, 0, 0)$，$(0, t_2, 0)$ 和 $(0, 0, t_3)$. 这样,垂直于 $\boldsymbol{a}$ 的 d 滑移可用(4×4) 矩阵表示为

$$d[100]=\begin{pmatrix}\bar{1} & 0 & 0 & t_1\\ 0 & 1 & 0 & 1/4\\ 0 & 0 & 1 & 1/4\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

这里平移量 $\left(t_1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 表示滑移面至原点的距离为 $t_1/2$，滑移量为 $\left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. 类似地,垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的 d 滑移可表示为

$$d[010]=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 1/4\\ 0 & \bar{1} & 0 & t_2\\ 0 & 0 & 1 & 1/4\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

垂直于 $\boldsymbol{c}$ 的 d 滑移可表示为

$$d[001]=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 1/4\\ 0 & 1 & 0 & 1/4\\ 0 & 0 & \bar{1} & t_3\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

把这 3 个滑移反映操作成对地组合就得到 3 个 2 次旋转型的操作如下:

$$2[100]=(d[010])(d[001])=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 1/2\\ 0 & \bar{1} & 0 & t_2-\frac{1}{4}\\ 0 & 0 & \bar{1} & t_3+\frac{1}{4}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$2[010]=(d[001])(d[100])=\begin{pmatrix}\bar{1} & 0 & 0 & t_1+\frac{1}{4}\\ 0 & 1 & 0 & 1/2\\ 0 & 0 & \bar{1} & t_3-1/4\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$2[001]=(d[100])(d[010])=\begin{pmatrix}\bar{1} & 0 & 0 & t_1-1/4\\ 0 & \bar{1} & 0 & t_2+1/4\\ 0 & 0 & 1 & 1/2\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

最后,任意一个 2 次旋转型的操作同垂直于它的滑移反映组合，就得到倒反操作. 例如,

$$\bar{1}=(2[001])(d[001])=\begin{pmatrix}\bar{1} & 0 & 0 & t_1-1/2\\ 0 & \bar{1} & 0 & t_2\\ 0 & 0 & \bar{1} & t_3+1/2\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

对于面心点阵而言，(−1/2，0，1/2) 是点阵平移周期，故上述倒反操作也可写成

$$\bar{1}=\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0&t_1\\0&\bar{1}&0&t_2\\0&0&\bar{1}&t_3\\0&0&0&1\end{pmatrix}$$

若把坐标原点取在距对称中心 $\left(-\frac{1}{8},-\frac{1}{8},-\frac{1}{8}\right)$ 处，即对称中心位于 $\left(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}\right)$ 处，则 $t_1=t_2=t_3=1/4$。将这些值代入上述各矩阵，并注意到 $\left\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right\rangle$ 型的矢量是面心点阵的平移周期，就可得到空间群 ***Fddd*** 除全同操作 1 之外的其它 7 个基本对称操作以及相应的基本对称元素如下：

	基本对称操作	相应的对称元素		
(2)	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0&0\\0&\bar{1}&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}$	过原点平行于 $\boldsymbol{c}$ 的二次轴	2	$0,0,z$
(3)	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&\bar{1}&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}$	过原点平行于 $\boldsymbol{b}$ 的 2 次轴	2	$0,y,0$
(4)	$\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}$	过原点平行于 $\boldsymbol{a}$ 的 2 次轴	2	$x,0,0$
(5)	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0&1/4\\0&\bar{1}&0&1/4\\0&0&\bar{1}&1/4\\0&0&0&1\end{pmatrix}$	位于 $\left(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}\right)$ 处的倒反中心	$\bar{1}$	$\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$
(6)	$\begin{pmatrix}1&0&0&1/4\\0&1&0&1/4\\0&0&\bar{1}&1/4\\0&0&0&1\end{pmatrix}$	在 $\boldsymbol{c}/8$ 处垂直于 $\boldsymbol{c}$ 的 d 滑移面	$d\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},0\right)$	$x,y,\frac{1}{8}$
(7)	$\begin{pmatrix}1&0&0&1/4\\0&\bar{1}&0&1/4\\0&0&1&1/4\\0&0&0&1\end{pmatrix}$	在 $\boldsymbol{b}/8$ 处垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的 d 滑移面	$d\left(\frac{1}{4},0,\frac{1}{4}\right)$	$x,\frac{1}{8},z$
(8)	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0&1/4\\0&1&0&1/4\\0&0&1&1/4\\0&0&0&1\end{pmatrix}$	在 $\boldsymbol{a}/8$ 处垂直于 $\boldsymbol{a}$ 的 d 滑移面	$d\left(0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$	$\frac{1}{8},y,z$

这样推导出的空间群 $Fddd(D_{2h}^{24})$ 的7个基本对称操作正好就是图 8-3(a) 左页下部所列举的.

8-3-4 空间群对称元素配置图的推导

某些固体科学工作者想知道能完全描述一种空间群的最简单类型的、数目尽可能少的对称操作，关于生成操作的讨论已满足了这一要求. 但晶体学家通常想知道空间群的全部对称操作，以便了解晶体中各原子相互间的关系. 由于晶体具有周期性，它的对称元素的配置也具有周期性. 因此，只要知道一个惯用晶胞甚至一个初基胞内各种对称元素的配置，就可知道空间群的全部对称元素. 空间群的对称元素配置图给出了一个惯用晶胞或一个初基胞(对面心立方空间群)内各种对称元素的配置.

空间群的对称元素配置图,空间群的对称操作,以及空间群的一般位置的坐标，这三种信息中知道了任一种就可以推出其它两种. 在 § 1-7 和 8-3-1 节已讨论了对称操作与一般位置坐标的关系. 本节则讨论对称元素配置图与对称操作的关系.

由对称元素配置图立即可知在何处有何种对称元素，并进而知道相应的对称操作的几何描述和矩阵表示. 例如,图 8-1 左页左上图左上角有支垂直于纸面的 2 次轴,相应的对称操作的几何描述就是 2 0, 0, z，即图 8-1 左页下部在"对称操作,对(0, 0, 0)+组"条款内所列出的第 (2) 号对称操作. 该图最上方的水平粗线表示过原点的垂直于 [100] 方向的镜面,对应于第 (4) 号对称操作 m 0, y, z.

另一方面,由非平移的生成操作可以推导出式(8-2b)所列基本对称操作,它们列在空间群图表"对称操作，对(0, 0, 0)+组"条款内. 把这些操作依次与平移操作组合就可推导出一个惯用晶胞内的全部对称元素. 以图 8-1 所示空间群 $Cmm2(35)$ 为例说明如下. 第(2)号操作 2 0, 0, z 与平移 $t(1, 0, 0)$, $t(0, 1, 0)$ 和 $t(1, 1, 0)$组合的结果,分别得到过 $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$, $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ 和 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ 的 2 次轴; 与 C 心点阵平移 $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $t\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $t\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0\right)$ 和 $t\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 0\right)$ 组合的结果，分别得到过 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$, $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$, $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$ 和 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$的 2 次轴;再把过 (0, 0, 0) 的 2 次轴周期性地平移 $t(1, 0, 0)$, $t(0, 1, 0)$ 和 $t(1, 1, 0)$, 就得到图 8-1 左页左上图中全部 2 次轴. 第 (3) 号对称操作 m x, 0, z 依次与 $t(0, 0, 0)$, $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $t(0, 1, 0)$ 和 $t\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0\right)$ 组合,得到了垂直于 [010] 方向的镜面和 a 滑移面，它们依次过 (0, 0, 0), $\left(0, \frac{1}{4}, 0\right)$, $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ 和 $\left(0, \frac{3}{4}, 0\right)$ 点,即图 8-1 左上图中的竖着的交替分布的粗实线(对应于 m) 和粗虚线 (对应于 a). 同理可推导出垂直于 [100] 方向的镜面与 b 滑移面.

$Cmm2(35)$ 是点式空间群. 由以上的分析可知, $Cmm2$ 包含有非点式操作 a x, $\frac{1}{4}$, z 和 b $\frac{1}{4}$, y, z 等等. 这再次说明,非点式空间群必定包含非点式对称操作，点式空

间群也可能包含有非点式操作．但当把空间群展开成其平移群 $\boldsymbol{T}$ 的陪集式（8-2a）时，点式空间群的每个陪集中至少有一个点式操作，因而总可选出一组陪集代表操作，它们全是点式对称操作，即式（8-2b）中的 $\boldsymbol{w}_j$ 全为零；而非点式空间群中总有些陪集内找不到点式操作．

再观察图 8-3(a) 所示空间群 $Fddd$(70) 的对称元素配置图．图 8-3(a) 左页下部在“对称操作对 (0, 0, 0)＋组合”条款内列出了 8 个基本对称操作．左页上部的对称元素配置图中，除了对应于这 8 个基本操作的对称元素外，还有许多对称元素，它们都是这 8 个基本操作与平移操作组合的结果．例如，对应于 $x=\frac{1}{8}$ 的滑移面的基本对称操作(8) $d\left(0,\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)\ \ \frac{1}{8},\ y,\ z$ 与面心平移 $t\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$ 组合的结果是“对 $\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$＋组合”条款内的操作 (8) $d\left(0,\ \frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\right)\ \ \frac{3}{8},\ y,\ z$，其滑移矢量是 $\left(0,\ \frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\right)$ 或 $\left(0,\ \frac{1}{4},\ -\frac{1}{4}\right)$，滑移面在 $x=\frac{3}{8}$ 处．这两个滑移反映操作的滑移面的间距是 $\frac{1}{4}a$，滑移方向也取不同的对角线方向．滑移面位移 $\frac{1}{4}a$ 是面心平移 $t\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$ 中 $\left(\frac{1}{2},0,0\right)$ 分量，即垂直于滑移面的分量造成的，滑移方向的改变是面心平移 $t\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$ 中 $\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$ 分量，即平行于滑移面的分量造成的．

一般说来，金刚石滑移仅可能在面心正交、体心四方、面心立方和体心立方四种 Bravais 点阵的空间群中出现，这些点阵或包含有面心平移，或包含有体心平移．其垂直于金刚石滑移面的分量与金刚石滑移组合的结果，使金刚石滑移面的间距为滑移面垂直方向点阵平移周期的 1/4；其平行于滑移面的分量与金刚石滑移组合的结果，使相邻金刚石滑移面的滑移方向分别取两种对角线方向之一．

8-3-5　立方空间群的对称元素配置图

1. 与投影面斜交的对称元素的图示符号

除了平移外，三斜空间群的对称元素只可能是对称中心．国际晶体学表 A 卷[2]中的空间群图的投影方向如本书 8-2-1 节所述．在这种情况下，单斜、正交，四方、三角、六角晶系的对称元素或平行于投影面，或垂直于投影面，而且在平行于投影面的方向不可能有 3，4，6 次轴．这些对称元素的图示符号见本书 § 1-2 和 § 1-3．

立方晶系空间群的特点是至少有四支沿立方晶体〈111〉方向的 3 次轴和三支沿〈100〉方向的 2 或 2_1 轴．这样，无论如何选取投影方向，总有些对称元素是与投影面斜交的．立方空间群图都是沿 [001] 方向的投影图，图中 [100] 方向朝下，[010] 方向朝右．在这种条件下：(i) 3 次轴（3，3_1，3_2，$\bar{3}$）总是与投影面斜交的；(ii) 可能有平行于投影面的沿 [100] 和 [010] 方向的 4 次轴（4，4_1，4_2，4_3，$\bar{4}$）；(iii) 可能有与投影面斜交的沿 [011]，[01$\bar{1}$]，[101] 或 [10$\bar{1}$] 等方向的 2 或 2_1 轴；(iv) 可能有与投影面斜交的垂直于 [011]，[01$\bar{1}$]，[101] 或 [10$\bar{1}$] 的镜面或滑移面．以上这些对称元素的图示符号分别示于图 8-5，图 8-6 和 8-7 中．

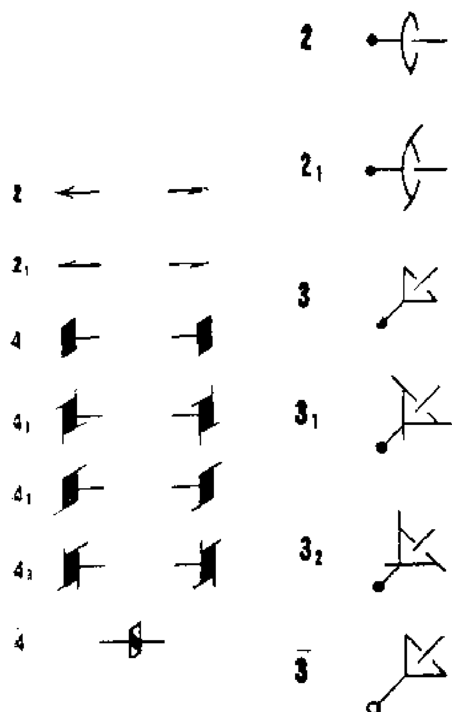


图 8-5 平行于投影面的对称轴的图示符号

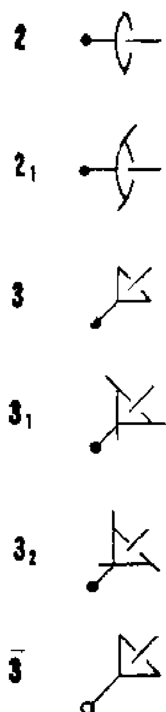


图 8-6 与投影面斜交的对称轴的图示符号

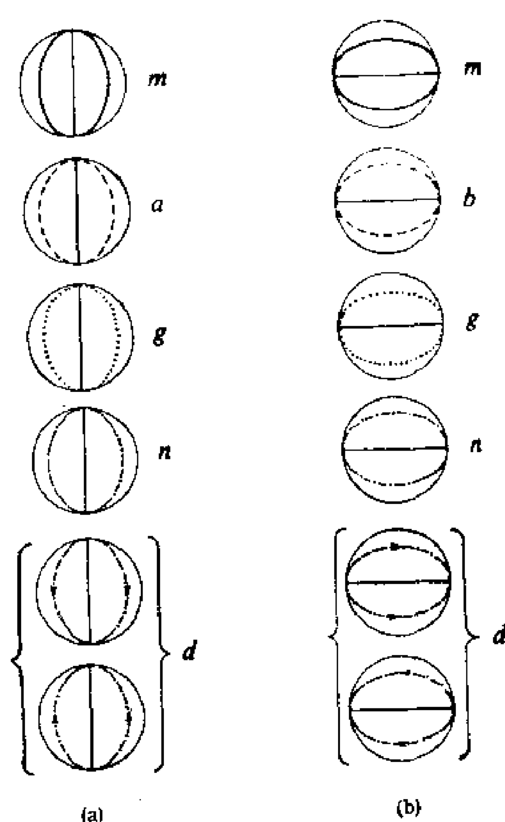


图 8-7 与投影面斜交的对称面的图示符号.

(a) 垂直于 [011] (或 [01$\bar{1}$]) 的对称面

符号	滑移量
a	$\frac{1}{2}$ [100]
g	$\frac{1}{2}$[01$\bar{1}$](或 $\frac{1}{2}$ [011])
n	$\frac{1}{2}$[11$\bar{1}$](或 $\frac{1}{2}$ [111])
d	$\frac{1}{4}$[1$\bar{1}$1](或 $\frac{1}{4}$ [111])
	$\frac{1}{4}$[$\bar{1}\bar{1}$1](或 $\frac{1}{4}$ [$\bar{1}$11])

(b) 垂直于 [101] (或 [10$\bar{1}$]) 的对称面

符号	滑移量
b	$\frac{1}{2}$ [010]
g	$\frac{1}{2}$[10$\bar{1}$](或 $\frac{1}{2}$ [101])
n	$\frac{1}{2}$[11$\bar{1}$](或 $\frac{1}{2}$ [111])
d	$\frac{1}{4}$[$\bar{1}$11](或 $\frac{1}{4}$ [111])
	$\frac{1}{4}$[$\bar{1}\bar{1}$1](或 $\frac{1}{4}$ [1$\bar{1}$1])

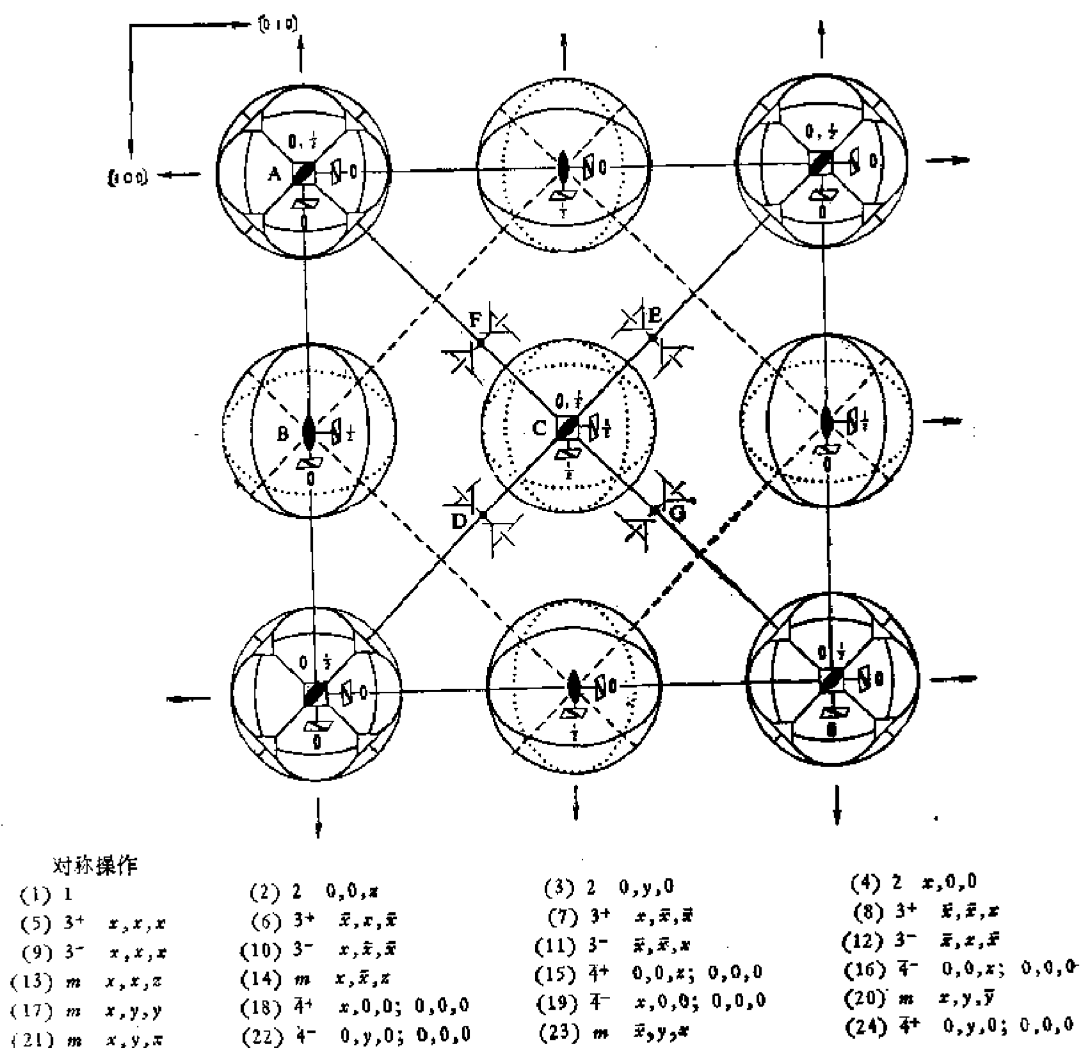
图 8-5 到图 8-7 中的对称元素图示符号都很形象，容易记忆. 例如，与投影面斜交的圆的投影呈椭圆形，故与投影面斜交的对称面的图示符号全都是椭圆形. 粗实线构成的椭圆表示镜面；虚线构成的椭圆表示滑移面，其滑移方向沿投影面上椭圆的长轴方向，没有垂直于投影面的分量；点线构成的椭圆表示滑移面，其滑移方向与上述情况垂直，具有垂直于投影面的分量；点划线构成的椭圆表示的滑移面其滑移矢量具有以上两种分量，是对角滑移 *n*；金刚石滑移的特点是相邻滑移面的滑移矢量交替地沿两个不同的对角线方向，故点划线上带有箭头，而且相邻滑移面上的箭头方向相反. 所有这些都与 § 1-3 表 1-3 中的图示符号的习惯一致.

2. 空间群 $P\bar{4}3m$ 的对称元素配置图

现以第 215 号空间群 $P\bar{4}3m$ 的对称元素配置图(图 8-8) 为例说明立方空间群的对称元素配置图.

首先观察图 8-8 中围绕 *A* 点的对称元素.

根据图 8-5 中的符号，过 A 点有三支 $\bar{4}$ 轴：一支沿 [100] 方向(朝下)，其图示符号旁的数字 0 表示这支 $\bar{4}$ 轴位于 $z=0$ 的高度；一支沿 [010] 方向(朝右)，位于 $z=0$ 的高度；一支沿 [001] 方向，垂直于投影图，其图示符号旁的数字 0，$\frac{1}{2}$ 表示该 $\bar{4}$ 轴的倒反点在 $z=0$ 与 $\frac{1}{2}$ 两处。轴 $\bar{4}$ 包含有 2 次轴，水平的 2 次轴在图中用箭头表示。轴 $\bar{4}$ [100]对应于空间群 $P\bar{4}3m$ 的第 (18)，(4) 和 (19) 号操作；轴$\bar{4}$ [010] 对应于第 (24)，(3) 和 (22) 号操作；轴 $\bar{4}$ [001] 对应于第 (15)，(2) 和 (16) 号操作。本空间群的 *HM* 符号 $P\bar{4}3m$ 中的 $\bar{4}$ 表示的就是这三支 $\bar{4}$ 轴。



对称操作

(1) 1	(2) 2 0,0,z	(3) 2 0,y,0	(4) 2 x,0,0
(5) 3^+ x,x,x	(6) 3^+ $\bar{x},x,\bar{x}$	(7) 3^+ $x,\bar{x},\bar{x}$	(8) 3^+ $\bar{x},\bar{x},x$
(9) 3^- x,x,x	(10) 3^- $x,\bar{x},\bar{x}$	(11) 3^- $\bar{x},\bar{x},x$	(12) 3^- $\bar{x},x,\bar{x}$
(13) m x,x,z	(14) m $x,\bar{x},z$	(15) $\bar{4}^+$ $0,0,z$; 0,0,0	(16) $\bar{4}^-$ $0,0,z$; 0,0,0
(17) m x,y,y	(18) $\bar{4}^+$ $x,0,0$; 0,0,0	(19) $\bar{4}^-$ $x,0,0$; 0,0,0	(20) m $x,y,\bar{y}$
(21) m x,y,x	(22) $\bar{4}^-$ $0,y,0$; 0,0,0	(23) m $\bar{x},y,x$	(24) $\bar{4}^+$ $0,y,0$; 0,0,0

图 8-8 $P\bar{4}3m$ 的对称元素配置图和基本对称操作

过 A 点的两条粗直线表示两张垂直于投影面的镜面，其法线方向为 [110] 和 [$1\bar{1}0$]，分别对应于第 (14) 和 (13) 号操作. 围绕 A 点的两个粗椭圆则代表垂直于 [011]，[$01\bar{1}$]，[101] 和 [$10\bar{1}$] 的四张镜面，分别对应于第 (20)，(17)，(23) 和 (21) 号操作。本空间群的 *HM* 符号 $P\bar{4}3m$ 中的 m 表示的就是这六张镜面。

围绕 A 点的四个三角形表示四支 3 次轴，它们分别是：沿 [111] 方向的轴 3[111]，对

应于第 (5) 和 (9) 号对称操作；轴 $3[\bar{1}11]$，对应于第 (7) 和 (10) 号对称操作；轴 $3[1\bar{1}1]$，对应于第 (6) 和 (12) 号对称操作；轴 $3[\bar{1}\bar{1}1]$，对应于第 (8) 和 (11) 号对称操作。符号 $P\bar{4}3m$ 中的 3 表示的就是这四支 3 次轴。

由以上叙述可见，对空间群 $P\bar{4}3m$ 而言，围绕图 8-8 中 A 点的对称元素恰好代表了它的全部基本对称操作。图 8-8 中其它符号代表的对称元素则是这些基本的对称元素与点阵平移组合的结果，现举数例说明如下：

例如，用类似于 §2-3(2) 中的方法，把 $\bar{4}[001]$ 轴与平移 $t(100)$，$t(010)$ 和 $t(110)$ 组合，可得到过棱边中点(例如 B 点)的 2 次轴和过 C 点的 $\bar{4}$ 轴。图 8-8 中所有的轴 2 与 $\bar{4}$ 都是这样推导出来的。

又如，用 § 2-3(4) 的方法，把过 A 点的垂直于 [110] 方向的镜面 $m[110]$ 与平移 $t(100)$ 组合，就得到过 B 点的垂直于 [110] 的 g 滑移面，其滑移量 $\boldsymbol{w}_t=\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$，在图 8-8 中用过 B 点的粗的虚直线表示. 过 A 点的 $m[101]$ 与 $t(100)$ 组合得到过 B 点的垂直于 [101] 的 g 滑移面，$\boldsymbol{w}_t=\frac{1}{2}[10\bar{1}]$，在图 8-8 中用围绕 B 点的点线绘出的椭圆表示。图 8-8 中所有镜面和滑移面都是这样推导出来的。

最后考虑过 A 点的 3 次轴与平移的组合. 图 8-9 表示一个以 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $-\boldsymbol{c}$ 为基矢的立方体沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的投影. 立方体的三个边 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 和 $-\boldsymbol{c}$ 的投影分量分别为 $\frac{1}{3}[2\bar{1}1]$，$\frac{1}{3}[\bar{1}21]$ 和 $\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$，沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 轴的分量则都是 $-\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}1]$. 用 § 2-3(3) 的方法可知，绕过 A 点的 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 轴的 3^+ 旋转与平移 $t(100)=\frac{1}{3}[2\bar{1}1]-\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}1]$ 组合的结果，是绕过 D 点的沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的轴的 3_2 螺旋旋转，绕过 A 点的 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 轴的 3^- 旋转与平移 $t(001)=\frac{1}{3}[112]+\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}1]$ 组合的结果，是绕过 D 点的沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的轴的 3_2 螺旋旋转的逆操作。因此，过 A 点的沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的 3 次轴与点阵平移组合的结果派生出了过 D 点的沿同一方向的 3_2 螺旋轴。同理可得过 E 点的 3_1 螺旋轴. 这样就推导出了图 8-8 中过 D 点与 E 点的沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的 3_2 与 3_1 螺旋轴. 用同样的方法可推导出图 8-8 中过 D 点与 E 点的沿 [111] 方向的 3_1 与 3_2 螺旋轴及过 F 与 G 点的四支 3 次螺旋轴。

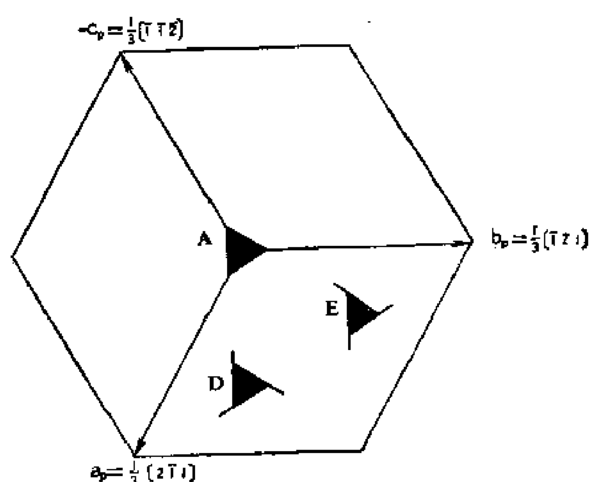


图 8-9 立方体沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的投影 (说明轴 3 与点阵平移组合得到螺旋轴 3_1 和 3_2)

这样，考虑到所有派生出的对称元素，第 215 号空间群的扩展 HM 符号应该写成 $P\bar{4}3m$ 加上 3_1g、3_2（符号下方）. 考虑到任何立方空间群都有四支 3 次轴，它们与点阵平移组合都会派生出 3_1 与 3_2

螺旋轴，附录 7 中对所有的立方空间群都未在其扩展 HM 符号中标出 3_1 和 3_2 轴。

8-3-6 原点移动引起的对称操作矩阵的变化[1,5]

如 8-2-2 节所述，某些空间群图表有两种选择原点的方法。在 8-3-3 节中谈到由空间群简略 HM 符号求其对称操作时，需先选原点使某一对称操作的位置分量为零，那样选的原点可能与国际晶体学表 A 卷[1]中选的原点不一致。在比较有关联的晶体结构或探讨空间群的母子群关系时，有时需要适当地重新选取原点。原点移动 $\boldsymbol{p}$ 之后，空间群的对称元素和一般位置配置图需相应地移动 $-\boldsymbol{p}$；除全同操作和有心平移外，其它列在"对称操作"条款内的对称操作的几何描述应该相应地变化，即改变描述对称元素位置的那一部分符号。例如，空间群 $Fddd(70)$ 的原点从 222 处[图 8-3(a)] 移动 $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ 至对称中心 $\bar{1}$ 处[图 8-3(b)] 之后，沿 [001] 方向的 2 和 2_1 轴的位置应该移动 $-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, 0$，因此，图 8-3(a) 中的对称操作 2 $0,0,z$；$2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $0, \frac{1}{4}, z$；$2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $\frac{1}{4}, 0, z$；2 $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ 应该分别变成图 8-3(b) 中的对称操作 2 $-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, z$，即 2 $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, z$；$2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $-\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, z$，即 $2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, z$；$2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, z$，即 $2\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ $\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, z$；2 $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, z$。

现在讨论坐标原点移动后对称操作的矩阵如何变化。

在 § 5-4 中已讨论过，坐标基矢的变换可用 (4×4) 矩阵 $\mathscr{P}$ 描述，矩阵

$$\mathscr{P}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{P} & \boldsymbol{p}\\ \boldsymbol{0} & 1\end{pmatrix}$$

中的 $\boldsymbol{P}$ 是新坐标基矢 $\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}'$ 与老坐标系基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 之间的变换矩阵：

$$(\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}')=(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})\boldsymbol{P} \tag{5-38}$$

其中的 $\boldsymbol{p}$ 是新坐标系原点 O' 相对于老坐标系原点 O 的位移矢量在老基矢中的分量。设 $\mathscr{Q}$ 是 $\mathscr{P}$ 的逆矩阵：

$$\mathscr{Q}=\mathscr{P}^{-1}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{P}^{-1} & -\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{p}\\ \boldsymbol{0} & 1\end{pmatrix}$$

于是同一对称操作在新坐标系中的 (4×4) 增广矩阵 $\mathscr{W}'$ 与在老坐标系中的增广矩阵 $\mathscr{W}$ 的关系是

$$\mathscr{W}'=\mathscr{Q}\mathscr{W}\mathscr{P} \tag{5-53a}$$

式中

$$\mathscr{W}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{W} & \boldsymbol{w}\\ \boldsymbol{0} & 1\end{pmatrix} \tag{5-36}$$

如果仅仅移动坐标原点，则

$$\mathscr{P}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{I} & \boldsymbol{p}\\ \boldsymbol{0} & 1\end{pmatrix}$$

$$\mathscr{Q} = \begin{pmatrix} I & -p \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

把这两个式子和式（5-36）代入式（5-53a）可得

$$\mathscr{W}' = \begin{pmatrix} W & w' \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{8-11a}$$

式中（3 × 1）矩阵

$$w' = w + Wp - p \tag{8-11b}$$

式（8-11）说明，如果坐标原点平移了 p，则老坐标系中的对称操作（W，w）就变成（W，w'），即对称操作的点操作部分 W 不变，平移分量多出了 $Wp-p$。老坐标系与新坐标系中的一组一般等效位置的坐标 x_i，y_i，z_i 可分别表示为

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = W_i \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + w_i \tag{8-12a}$$

和

$$\begin{pmatrix} x_i' \\ y_i' \\ z_i' \end{pmatrix} = W_i \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + w_i' \tag{8-12b}$$

式中（W_i，w_i）是该空间群的 $n_c h$ 个基本对称操作。因此，原点移动 p 后的新坐标系中的一般等效位置的坐标较之老坐标系中的坐标多了一个矢量 $Wp-p$。

这结论很重要，以下我们不利用 § 5-4 的公式，而用图 8-10 从头探讨坐标系 x，y，z 平移 p 变成坐标系 x'，y'，z' 后，空间群的对称操作的 Seitz 符号变成了什么，相应的等效位置的坐标又如何改变。[9]

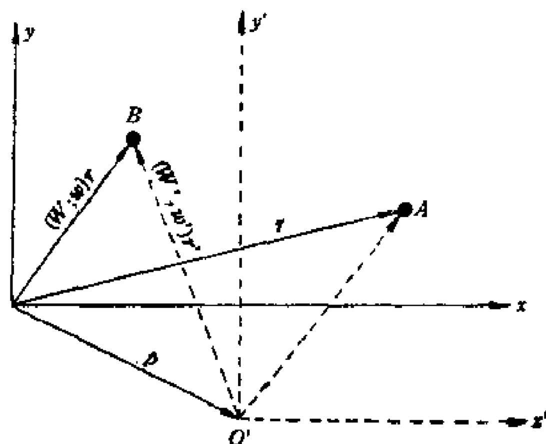


图 8-10 坐标原点的平移

设某对称操作把位置 A 变换至位置 B。在 xyz 坐标系中，位置 A 的位矢为 r，对称操作的 Seitz 符号是（W，w），则位置 B 的位矢是

$$(W,\ w)r$$

坐标系 $x'y'z'$ 的原点较坐标系 xyz 平移了 p，所以位置 A 与 B 在 $x'y'z'$ 坐标系中的位矢分别为

$$r' = r - p$$

和

$$(W,\ w)r - p$$

另一方面，如果在 $x'y'z'$ 坐标系中该对称操作的 Seitz 符号是

$$(W',\ w')$$

就应该有

$$(W,\ w)\ r - p = (W',\ w')r' = (W',\ w')\ (r - p)$$

即

$$\boldsymbol{W}\boldsymbol{r}+\boldsymbol{w}-\boldsymbol{p}=\boldsymbol{W}'\boldsymbol{r}-\boldsymbol{W}'\boldsymbol{p}+\boldsymbol{w}' \tag{8-13a}$$

这等式应该对任意的 $\boldsymbol{r}$ 都成立,比如说,当 $\boldsymbol{r}$ 为 $\boldsymbol{r}_1$ 时或 $\boldsymbol{r}_2$ 时都成立。这样,我们就得到两个等式

$$\boldsymbol{W}\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{w}-\boldsymbol{p}=\boldsymbol{W}'\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{W}'\boldsymbol{p}+\boldsymbol{w}'$$

和

$$\boldsymbol{W}\boldsymbol{r}_2+\boldsymbol{w}-\boldsymbol{p}=\boldsymbol{W}'\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{W}'\boldsymbol{p}+\boldsymbol{w}'$$

两式相减得

$$\boldsymbol{W}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)=\boldsymbol{W}'(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)$$

可见

$$\boldsymbol{W}=\boldsymbol{W}' \tag{8-13b}$$

即:坐标原点移动后,对称操作的点操作部分的矩阵表示不变。

把式 (8-13b) 代入式 (8-13a) 即得式 (8-11b)。

空间群 $Fddd$ 常用两种坐标原点,就是在 222 的原点和在 $\bar{1}$ 的坐标原点,后者较之前者平移了 $\boldsymbol{p}=\left(\frac{1}{8},\ \frac{1}{8},\ \frac{1}{8}\right)$。表 8-1 以图 8-3 所示空间群 $Fddd$ 为例说明坐标原点平移 $\boldsymbol{p}$ 之后,对称操作的 Seitz 符号中的平移分量 $\boldsymbol{w}$ 以及相应的等效位置坐标如何变化。

表 8-1

序号		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
对称操作的类型		全同操作 1	2[001]	2[010]	2[100]	$\bar{1}$	d[001]	d[010]	d[100]
$\boldsymbol{W}_i$		$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
原点在 222	$\boldsymbol{w}_i$	(000)	(000)	(000)	(000)	$\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$
	等效位置	$x,\ y,\ z$	$\bar{x},\ \bar{y},\ z$	$\bar{x},\ y,\ \bar{z}$	$x,\ \bar{y},\ \bar{z}$	$\frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{1}{4}-z$	$\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}-z$	$\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{1}{4}+z$	$\frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}+z$
$\boldsymbol{W}_i\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}$		(000)	$\left(\frac{\bar{1}}{4}\ \frac{\bar{1}}{4}\ 0\right)$	$\left(\frac{\bar{1}}{4}\ 0\ \frac{\bar{1}}{4}\right)$	$\left(0\ \frac{\bar{1}}{4}\ \frac{\bar{1}}{4}\right)$	$\left(\frac{\bar{1}}{4}\ \frac{\bar{1}}{4}\ \frac{\bar{1}}{4}\right)$	$\left(0\ 0\ \frac{\bar{1}}{4}\right)$	$\left(0\ \frac{\bar{1}}{4}\ 0\right)$	$\left(\frac{\bar{1}}{4}\ 0\ 0\right)$
原点在 $\bar{1}$	$\boldsymbol{w}'_i$	(000)	$\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0\right)$	$\left(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4}\right)$	$\left(0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$	(000)	$\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0\right)$	$\left(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4}\right)$	$\left(0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$
	等效位置	$x,\ y,\ z$	$\frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{4}-y,\ z$	$\frac{1}{4}-x, y,\ \frac{1}{4}-z$	$x,\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{1}{4}-z$	$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z}$	$\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}+y,\ \bar{z}$	$\frac{1}{4}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{4}+z$	$\bar{x},\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}+z$

表 8-1 中第二列为空间群 $Fddd$ 的 8 个基本对称操作的名称。第三列为每个基本对称操作 $(\boldsymbol{W}_i,\ \boldsymbol{w}_i)$ 的点操作部分 $\boldsymbol{W}_i$ 的矩阵表示。第四、五列分别为坐标原点在 222 处时每个基本对称操作的平移分量 $\boldsymbol{w}_i$ 和相应的等效位置的坐标 $\boldsymbol{W}_i\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}+\boldsymbol{w}_i$。第六

列是为计算坐标原点移到 $\bar{1}$ 处 $\left(即平移\ \boldsymbol{p}=\frac{1}{8},\ \frac{1}{8},\ \frac{1}{8}\right)$ 之后对称操作的 Seitz 符号的平移分量 $\boldsymbol{w}'$（参看式（8-11b））和等效位置坐标所需的数据 $\boldsymbol{W}_i\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}$. 第七列和第八列就分别是由它计算出的 $\boldsymbol{w}_i'$ 和等效位置坐标. 在计算中有时往 $\boldsymbol{w}_i'$ 或等效位置坐标加了 $\left\langle\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right\rangle$ 型的矢量，这是允许的，因为点阵是面心的.

上表中第五列和第八列分别是图 8-3(a) 和 (b) 中所列空间群 $Fddd$ 的 $32h$ 一般位置的坐标.

§8-4 Wyckoff 位置

8-4-1 基本概念

从空间的某一坐标为 $x,\ y,\ z$ 的点 X 出发，用空间群 $\boldsymbol{G}$ 的每一对称操作依次对点 X 进行变换，这样得到的一组点相对于空间群 $\boldsymbol{G}$ 在对称性上与点 x 等效，叫作点 X 的晶体学轨道. 例如图 8-1 所示空间群 $Cmm2$ 的对称操作可分为下列四类：(1) $(\boldsymbol{I},\ \boldsymbol{t}_i)$；(2) $(2[001],\ \boldsymbol{t}_i)$；(3) $(m[010],\ \boldsymbol{t}_i)$；(4) $(m[100],\ \boldsymbol{t}_i)$. 这里 $\boldsymbol{t}_i$ 代表整数倍基矢的平移 $u_i\boldsymbol{a}+v_i\boldsymbol{b}+w_i\boldsymbol{c}$ 及其与 C 心点阵平移 $\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 的和. 因此，坐标为 $x,\ y,\ z$ 的点 X 相对于空间群 $Cmm2$ 的晶体学轨道就由具有下列坐标的点组成. 它们是：(1) $x,\ y,\ z$；(2) $-x,\ -y,\ z$；(3) $x,\ -y,\ z$；(4) $-x,\ y,\ z$ 以及这四组坐标分别加上 C 心点阵各阵点的坐标 $(u_i,\ v_i,\ w_i)$ 和 $\left(u_i+\frac{1}{2},\ v_i+\frac{1}{2},\ w_i\right)$.

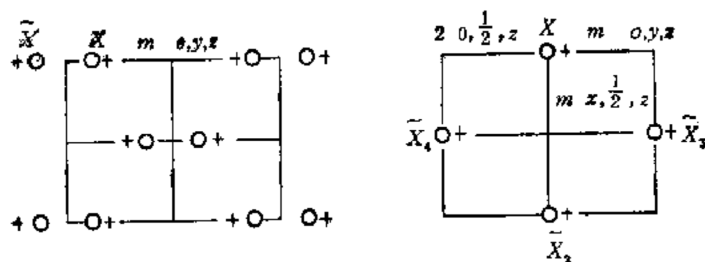
以上例子中点 X 是任选的一般的点. 空间群的不同的对称操作把它变换成不同的点，这种一般点的晶体学轨道中的每个点与空间群中的对称操作一一对应.

另一类点 X 位于下列特殊位置处：(1)位于空间群的点式对称元素上，即位于对称中心，镜面或纯旋转轴上，或位于倒反轴上的倒反点处；或者 (2)位于 4_2, 6_2, 6_3 或 6_4 螺旋轴上. 这里的 4_2, 6_2 和 6_4 螺旋轴中包含着 2 次轴，6_3 螺旋轴中包含着 3 次轴. 位于滑移面或其它螺旋轴上的点仍为一般点. 对这类位于特殊位置的点 X，空间群中的某些对称操作把点 X 变成它自己，另一些对称操作把点 X 变换成另一些点. 例如，设空间群 $Cmm2$ 中某特殊点 X 的坐标中 $x=0$，即点 X 的坐标为 $0,\ y,\ z$，位于镜面 $m\quad 0,\ y,\ z$ 上，参看图 8-11(a)，则全同操作 $(\boldsymbol{I},\ \boldsymbol{0})$ 和操作 $(m[100],\ \boldsymbol{0})$ 把点 X 变换成它自己. 这两个操作构成一个点群 $\boldsymbol{S}$，它是空间群 $Cmm2$ 的一个子群，其阶 $h_s=2$. 这个子群描述点 X 的对称性. 另两个对称操作 $(2[001],\boldsymbol{0})$ 和 $(m[010],\ \boldsymbol{0})$ 则把点 X 变换成坐标为 $0,\ \bar{y},\ z$ 的另一点 $\tilde{X}$. 这两个操作组成点群 $\boldsymbol{S}$ 的一个左陪集 $(2[001],\boldsymbol{0})\boldsymbol{S}$. 在这种情况下，可把空间群 $\boldsymbol{G}=Cmm2$ 对其子群 $\boldsymbol{S}$ 进行左陪集展开：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G}=Cmm2=\boldsymbol{S}&+(2[001],\ \boldsymbol{0})\boldsymbol{S}+\cdots\\&+(\boldsymbol{W}_i,\ \boldsymbol{w}_i)\boldsymbol{S}+\cdots\end{aligned}$$

于是，若第 i 个陪集的代表操作 $(\boldsymbol{W}_i,\ \boldsymbol{w}_i)$ 把 X 点变换到 $\tilde{X}_i$ 点，则第 i 个陪集的全部操作都把 X 点变换到 $\tilde{X}_i$ 点. 反之，由于子群 $\boldsymbol{S}$ 中包含了把点 X 变换成它自己的属于空

间群 G 的全部对称操作(共 h_s 个)，不同陪集的对称操作就会把点X变换到不同的点。这可用反证法证明如下：



(a) $S=m\cdot\cdot$, 4e 位置 (b) $S=mm2$, 2b 位置

图 8-11 空间群 $Cmm2$ 的两种特殊位置

如果两个陪集 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)\boldsymbol{S}$ 和 $(\boldsymbol{W}_j, \boldsymbol{w}_j)\boldsymbol{S}$ 中的总共 $2h_s$ 个对称操作都把点X变换成点 $\tilde{X}_i$，则由于 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$ 的逆操作 $(\boldsymbol{W}_i^{-1}, -\boldsymbol{W}_i^{-1}\boldsymbol{w}_i)$ 把点 $\tilde{X}_i$ 变换成点 X，就会有总共 $2h_s$ 个操作把点X变换成它自己，这 $2h_s$ 个操作在集合 $\boldsymbol{S}$ 和 $(\boldsymbol{W}_i^{-1}, -\boldsymbol{W}_i^{-1}\boldsymbol{w}_i)(\boldsymbol{W}_j, \boldsymbol{w}_j)\boldsymbol{S}$ 中.这与上述前提(即"子群 $\boldsymbol{S}$ 中包含了把点X变换成它自己的全部对称操作(共有 h_s 个)")相矛盾。这样，对处于特殊位置上的点而言，空间群中的每 h_s 个对称操作把它变换成一个点，这种晶体学轨道中的点不与空间群中的对称操作一一对应，而是 $1:h_s$ 地对应，即特殊位置的晶体学轨道中的点与空间群 $\boldsymbol{G}$ 对该特殊点的对称群 $\boldsymbol{S}$ 展开所得的陪集一一对应。

再举一个例子。设空间群 $\boldsymbol{G}=Cmm2$ 中某特殊点X的坐标为 $0, \frac{1}{2}, z$，见图 8-11(b)。与图 8-1 相比可知，点X位于下列三个对称元素的交线上：(1) $m\quad 0, y, z$；(2) $m\quad x, \frac{1}{2}, z$；(3) $2\quad 0, \frac{1}{2}, z$。于是点X的对称群 $\boldsymbol{S}=mm2$，这里的第一、第二、第三位符号依次代表上述 (1)，(2)，(3) 共三个对称元素。空间群 $\boldsymbol{G}=Cmm2$ 中属于点群 $\boldsymbol{S}=\{(\boldsymbol{1}, \boldsymbol{0}), (m[100], \boldsymbol{0}), (m[010], 010), (2[001], 010)\}$ 的对称操作把点X变换成它自己。$\boldsymbol{G}$ 对 $\boldsymbol{S}$ 展开成左陪集：

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{S}+\boldsymbol{t}_2\boldsymbol{S}+\boldsymbol{t}_3\boldsymbol{S}+\boldsymbol{t}_4\boldsymbol{S}+\cdots$$

其中 $\boldsymbol{t}_2=t(100)$，$\boldsymbol{t}_3=t\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$，$\boldsymbol{t}_4=t\left(\frac{1}{2}\ \frac{\bar{1}}{2}\ 0\right)$，$\cdots$，则每个陪集把点$X$变换成一个点 $\tilde{X}$，例如陪集 $\boldsymbol{t}_i\boldsymbol{S}(i=2, 3, 4)$ 把点X变换成图 8-11(b) 中的 $\tilde{X}_i$ 点。

这样，有两大类晶体学轨道，即：(1) 一般位置的晶体学轨道或一般晶体学轨道，其中的点的对称群 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{I}$，仅由全同操作构成；(2) 特殊位置的晶体学轨道或特殊晶体学轨道，其中的点的对称群 $\boldsymbol{S}\supset\boldsymbol{I}$，除全同操作外，$\boldsymbol{S}$ 中至少还包含有一个属于空间群 $\boldsymbol{G}$ 的对称操作。

在特殊晶体学轨道中，如果空间群 $\boldsymbol{G}$ 的子群 $\boldsymbol{S}$是点X的对称群，点 $\tilde{X}_i$ 是陪集 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)\boldsymbol{S}$ 中的对称操作把点X变换而得，让我们探讨点 $\tilde{X}_i$ 的对称群及其与 $\boldsymbol{S}$ 的关系。

一方面，集合 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)\boldsymbol{S}(\boldsymbol{W}_i^{-1}, -\boldsymbol{W}_i^{-1}\boldsymbol{w}_i)$ 中的操作的三个组成部分把点 $\tilde{X}_i$ 依次变换至点 X，保持为点 X，最后变换成点 $\tilde{X}_i$；另一方面，设任意一个操作 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$

把点 $\tilde{X}_i$ 变换成点 $\tilde{X}_i$，则容易知道操作 $(\boldsymbol{W}_i^{-1}, -\boldsymbol{W}_i^{-1}\boldsymbol{w}_i)(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$ 把点 X 变换成点 X 自己，因而属于点 X 的对称群 $\boldsymbol{S}$，于是操作 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)$ 属于集合 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)\boldsymbol{S}(\boldsymbol{W}_i^{-1}, -\boldsymbol{W}_i^{-1}\boldsymbol{w}_i)$. 因此,集合 $(\boldsymbol{W}_i, \boldsymbol{w}_i)\boldsymbol{S}(\boldsymbol{W}_i^{-1}, -\boldsymbol{W}_i^{-1}\boldsymbol{w}_i)$ 内的对称操作就是把点 $\tilde{X}_i$ 变换成点 $\tilde{X}_i$ 自己的全部对称操作.容易看出,这集合也是空间群 $\boldsymbol{G}$ 的一个子群,而且是 $\boldsymbol{S}$ 的共轭群.

某 Wyckoff 位置 (Wyckoff position, 简称位置)由所有的这样的点 X_i 组成,它们的位置对称群 $\boldsymbol{S}(X_i)$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的共轭子群.为了实用上的方便,一个空间群的每种 Wyckoff 位置各用一个字母标记，叫 Wyckoff 字母. 例如图 8-11(a) 与 (b) 中列举的两种 Wyckoff 位置分别具有 Wyckoff 字母 *e* 与 *b*. 大多数空间群都有若干种 Wyckoff 位置,依次按英文字母顺序标以字母 *a*, *b*, *c*,···,其中最后一种是一般位置，其位置对称群为 1，或记为 $\boldsymbol{I}$，仅含全同操作;其它 Wyckoff 位置都是特殊位置. 特殊位置的点具有一定的对称性,其位置对称群 $\boldsymbol{S}\supset\boldsymbol{I}$.

8-4-2 取向关系确定的位置对称性符号

每种 Wyckoff 位置的对称性可用一个点群 $\boldsymbol{S}$ 描述.为了指明某位置的对称元素与该晶体点阵的对称元素的关系,国际晶体学表 A[1]采用取向关系确定的位置对称性符号,这种位置对称性符号中每一位符号表示的对称元素的方向仍如表 7-6 所述. 若某一组方向上该位置对称群没有对称元素,就用一个点代表. 现举数例说明如下:

(1) 空间群 *Cmm*2(35)(见图 8-1) 中的 4 *d* .*m*. 位置. 首先观察位置对称性符号中的点. 在符号 *m* 前后各一个点，说明正交空间群 *Cmm*2 的第一与第三位没有对称元素,*m* 是第二位,因而是垂直于 [010] 方向的镜面,即 4 *d* .*m*. 位置对称性是单斜点群 *m*，其镜面垂直于 [010].

(2) 空间群 *Cmm*2(35) 中的 4 *e* *m*.. 位置. 符号 *m* 之后有两个点,说明 *m* 属于第一位对称性方向,位置对称群是 *m*，镜面垂直于 [100] 方向. 这正是图 8-11(a) 中考虑的特殊位置. 如果不采用取向关系确定的位置对称性符号,仅用一个符号 *m*，就不能区别第 (1)，(2) 两例.

(3) 空间群 $P42_12(90)$ 中的 2*a* 2.22 位置. 在符号中部的一个点表示沿四方晶系第二位对称性方向 [100] 和 [010] 无对称元素，点之前的 2 表示沿第一位对称性方向 [001] 的 2 次轴,点之后的两个 2 表示沿四方晶系第三位对称性方向 [1$\bar{1}$0] 和 [110] 的两支 2 次轴.当主轴为 4 次轴时,这两方向是对称性上等价的,只要写一个符号 2 就够了,而在 2*a* 2.22 位置中,沿 [001] 方向是 2 次轴，[1$\bar{1}$0] 与 [110] 两方向在对称性上不再等价,故需各用一个符号 2 表示. 一般说来,如果位置对称群属于较低的晶系，在原空间群中等价的一组对称性方向,可能需要几个符号描述. 以下再举两个这样的例子.

(4)立方空间群 I23(197) 中的 6b 222.. 位置. 位置对称群 222 属正交晶系,三支 2 次轴沿 [100]，[010]，[001]，它们都是立方晶系的第一位对称方向.

(5) 立方空间群 $Pn\bar{3}n(222)$ 中的 6*b* 42.2 位置. 中间的一个点表明沿立方第二位对称性方向 〈111〉 没有对称元素. 4 次轴沿第一位对称性方向中的某方向，比如说沿 [001]，另两个立方晶系第一位对称性方向,即 [100] 和 [010]，各是一支 2 次轴,它们由沿 [001] 方向的 4 次轴联系着,在对称性上是等价的，所以只要一个符号 2. 这位置

对称群为 422，第三个数字"2"表示沿［$1\bar{1}0$］与［110］方向的另两支 2 次轴，它们沿立方晶系的第三位对称性方向。

可见取向关系确定的位置对称性符号中的点是用来标明其它符号的方向的，去掉点之后就变成普通的 Hermann-Mauguin 点群符号。

8-4-3 Wyckoff 位置

国际晶体学表 A 卷[1]中所载空间群图表，例如图 8-1 到图 8-3 所示的几个例子，在"位置"（Positions）条款下由左到右依次给出各种 Wyckoff 位置的 (i) 多重性（Multiplicity）M；(ii) Wyckoff 字母（Wyckoff letter）；(iii) 位置对称性（Site Symmetry）；(iv) 坐标（Coordinates）；(v) 反射条件（Reflection conditions）。最上面一条是一般位置，位置对称性为 1；往下是有较高位置对称性的特殊位置。Wyckoff 字母仅是各种 Wyckoff 位置的一种编码，最下一条所列位置用字母 a，往上就按字母顺序继续。

把一点 X 变换成它自己的所有对称操作的集合构成一个群，叫该点的位置对称群，它在第 (iii) 栏以取向关系确定的位置对称性符号给出。由于位置对称群中的操作都保持点 X 不变，位置对称群是 32 种晶体学点群之一。把取向关系确定的位置对称性符号中的点去掉后，就得到该点群的 HM 符号。

Wyckoff 位置的多重性 M 就是每个惯用晶胞的等效点的数目。如 8-4-1 节所述，一般位置的点与空间群中的对称操作一一对应。因此，对初基胞，一般位置的多重性 M 等于空间群的点群的阶 h。对有心单胞，若每个单胞有 n_c 个阵点，M 就等于 n_c 与 h 的乘积。但特殊位置中的点与空间群 $\boldsymbol{G}$ 对该位置对称群 $\boldsymbol{S}$ 展开所得的陪集一一对应，即与空间群中的对称操作以 $1:h_s$ 的关系对应，这里 h_s 是位置对称群 $\boldsymbol{S}$ 的阶。因此，特殊位置的多重性是一般位置的多重性除以 h_s，即

$$M = n_c \frac{h}{h_s} \tag{8-14}$$

换句话说，对某给定空间群的所有 Wyckoff 位置，位置多重性 M 与相应的位置对称群的阶 h_s 的乘积是个常数，等于一般位置的多重性（$n_c h$）。

Wyckoff 位置的多重性和位置对称性的信息对于晶体结构的测定非常重要。

例如，若已经知道一个单胞内含有两个结构式为 $(H_2N)(NH_2)C{=}O$（H₂N 与 NH₂ 连于 C，C=O）的尿素分子，又知道尿素晶体所属的空间群（$P\bar{4}2_1m$），就可在空间群图表中查出多重性为 2 的全部 Wyckoff 位置和它们的位置对称性。比如说，查出多重性为 2 的位置的位置对称性或为 $\bar{4}$，或为 $2.mm$。由尿素分子的结构式知它不可能具有 $\bar{4}$ 对称性，但可能具有 $2mm$ 对称性。由此就可判断尿素分子应放置在位置对称性为 $2.mm$ 的特殊位置处。放置时还要求 C=O 链与该位置的 2 次轴重合，两个 N 原子位于某一镜面上。

又例：设某晶体结构中有四面体的 AX_4 原子团，如图 4-10(e) 中所示的 CCl_4；或者三角形的 BY_3 原子团，如图 4-10(b) 所示的 CO_3^{-2}。如果该晶体结构的空间群是 $P\bar{1}$，

那么A原子或B原子不可能位于对称中心处，因为四面体或三角形与对称性 $\bar{1}$ 不相容。如果空间群是 $P2/m$，那么A原子或B原子不可能处于对称性为 $2/m$ 的点，但有可能处于对称性为 2，m 或 1 的点。

总之，晶体结构中的任意原子团或分子，都必须具有它所在的 Wyckoff 位置的位置对称性。因此，它不能放在位置对称性比它的对称性更高的 Wyckoff 位置处。当然，也并不要求两者的对称性一样，对称性高的原子团可放在位置对称性较低的 Wyckoff 位置。例如，对称性很高的球形原子可放在位置对称性比它低的任何位置处。关于 Wyckoff 位置的多重性和位置对称性的信息在晶体结构的测定和描述中的应用，本书 §9-4 还要举些具体例子。

对于有心点阵的空间群，在坐标栏下有 $(0,\ 0,\ 0)+\ \left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)+$（见图 8-2 所示 C 心空间群 $C2/c$）之类的符号。这符号表示，其下部的表仅列出了 $\frac{h}{h_s}$ 个点（属于一个初基胞）的坐标，因此必须把表列坐标分别加上这些平移才能得到属于一个惯用晶胞的该 Wyckoff 位置的全部点。一般位置总是从 (1) $x,\ y,\ z$ 开始。一般位置的坐标也可解释为空间群的对称操作的矩阵表示的简略形式。特殊位置位于某种或某些点式对称元素上，其坐标则受到特殊的约束。例如图 8-2(a) 所示以 b 为唯一性轴的空间群 $C2/c$ (15) 的 $8f$ 位置是一般位置，每个惯用晶胞含 8 个等效点，因为 $C2/c$ 的点群 $2/m$ 的阶 $h=4$，而 C 心点阵空间群每个惯用晶胞含 $n_c=2$ 个阵点。表中列出的点 (1) 到点 (4) 的坐标，依次对应于“对称操作，对$(0,\ 0,\ 0)+$组”条款所列对称操作 (1) 到 (4)。另 4 个点的坐标由它们加上 C 心平移 $\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 而得，依次对应于“对称操作，对 $\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)+$组”条款所列对称操作 (1) 到 (4)。空间群 $C2/c$ 有五种特殊位置，其中 $4a$ 到 $4d$ 位置的对称群为 $\bar{1}$，$4e$ 位置的对称群为 2，它们的阶数 $h_s=2$，所以多重性由一般位置的 8 降到 4。此外，这些特殊位置的点的坐标受到约束，如 $4e$ 位置的 4 个等效点的坐标为 $0,\ y,\ \frac{1}{4};\ 0,\ \bar{y},\ \frac{3}{4};\ \frac{1}{2},\ y+\frac{1}{2},\ \frac{1}{4};\ \frac{1}{2},\ \bar{y}+\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}$，由对称元素配置图可知，它们都在 2 次轴上。

关于“反射条件”详见 §8-5.

§8-5 X射线反射可能出现的条件[1,6]

从关于X射线衍射的书中我们知道，在运动学条件下，晶体产生的 Bragg 反射的强度与结构因子 $F(hkl)$ 的模的平方成正比，而结构因子的表达式是

$$F(hkl)=\sum_{n=1}^{N} f_n \exp 2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n) \qquad (4\text{-}14a)$$

这里 (hkl) 是反射指数，f_n 是第 n 个原子的原子散射因数，$(x_n,\ y_n,\ z_n)$ 是第 n 个原子的位置，求和应对晶胞内的全部 (N 个)原子进行。

由式 (4-14a) 显见，结构因子 $F(hkl)$，因而反射强度，依赖于晶胞内各原子的位置参数 (x_n, y_n, z_n) 和反射指数 (hkl). 对某些反射，可能 $F(hkl)$ 小到探测不到. 但这种类型的反射不出现的现象一般是对反射指数 (hkl) 无规分布的. 若晶体所属 Bravais 点阵是有心的(体心、面心、侧心或在六角坐标系中的菱面体点阵)，若晶体中含有包含平移的对称操作，即滑移反映和螺旋旋转，则会有一部分遵从一定规律的指数 (hkl) 的反射不出现，这叫系统消光. 由X射线反射的系统消光可以判断该晶体属于何种点阵，含有什么包含平移的对称元素，从而有助于空间群的测定. 因此，空间群图表的右侧上半部分载有该空间群的晶体中的各种 (hkl) 反射可能出现的必要条件. 本节就讨论这一问题.

8-5-1 非初基点阵中的系统消光

表 8-2 列出了各种点阵类型中反射可能出现的条件. 这类反射条件适用于分布在三维倒易空间的 hkl 倒易点，因而称为"整体反射条件".

表 8-2 各点阵类型中反射可能出现的条件

点阵类型	阵点的位置	反射出现的条件
P (简单) R (菱面体点阵用菱面体坐标系)	0, 0, 0	无限制
C (侧心)	0, 0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$h+k=2n$
A (侧心)	0, 0, 0; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$k+l=2n$
B (侧心)	0, 0, 0; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$h+l=2n$
I (体心)	0, 0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$h+k+l=2n$
F (面心)	0, 0, 0; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$h+k$, $h+l$, $k+l=2n$ 或: h, k, l 全奇或全偶
R (菱面体点阵用六角坐标系)	0, 0, 0; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ (正放置) 0, 0, 0; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ (逆放置)	$-h+k+l=3n$ $h-k+l=3n$
H (三重六角点阵)	0, 0, 0; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$	$h-k=3n$

表 8-2 中列出了用六角坐标系描述菱面体点阵的两种放置方法. 把六角坐标系绕 **c** 轴转 180°或 60°，逆放置法就变成了正放置法，反之亦然，读者可参考图 5-3 验证之. 现仅以六角坐标系正放置的菱面体点阵讨论如下. 在这种情况下，每个晶胞内的原子可分成三组，各由一个阵点代表，式 (4-14a) 可写成下列形式:

$$F(hkl)=\left[\sum_{n=1}^{N/3} f_n \exp 2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)\right]\left[1+\exp 2\pi i\left(\frac{-h+k+l}{3}\right)+\exp\left(-2\pi i\cdot\frac{-h+k+l}{3}\right)\right] \quad (8\text{-}15)$$

式 (8-15) 中第一个方括号表示每个阵点(代表着 $N/3$ 个原子)对结构因子 $F(hkl)$ 的

贡献．用复数加法的矢量表示法，或将式（8-15）中第二个方括号内的复数化成三角函数，都可以容易地证明，仅当

$$-h+k+l=3n \quad (n \text{ 为整数，下同})$$

时，式（8-15）的第二个方括号才不为零，这样的反射才可能出现．表 8-2 中其它情况的证明更简单，读者可自行验证．

这样，利用表 8-2 就可由 X 射线反射系统消光的规律判断晶体所属点阵类型．对照表 8-2 与表 5-8 可知，两者是一致的．

8-5-2 滑移面引起的系统消光

垂直于 [001] 方向的位于 $z=z_0$ 处的 a 滑移面，使位于 (x_n, y_n, z_n) 处的原子与位于 $\left(\frac{1}{2}+x_n, y_n, -z_n+2z_0\right)$ 处的原子成对地出现．于是结构因子的表达式（4-14a）简化为

$$F(hkl)=\sum_{n=1}^{N/2} f_n \exp 2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)$$

$$\left[1+\exp 2\pi i\left(\frac{1}{2}h-2l(z_n-z_0)\right)\right] \tag{8-16a}$$

式（8-16a）中方括号内的两项对一般的 hkl 不能进一步简化．因此，对一般的 hkl，不出现系统消光．但对属于 [001] 晶带的反射，即形如 $(hk0)$ 的反射，式（8-16a）进一步简化为

$$F(hk0)=\sum_{n=1}^{N/2} f_n \exp 2\pi i(hx_n+ky_n)\,[1+\exp \pi i h] \tag{8-16b}$$

显然，当 $h=2n+1$ 时，$hk0$ 反射系统消光，仅当 $h=2n$ 时，$hk0$ 反射才可能出现．

除垂直于 [001] 的 a 滑移面外，b，n，d 滑移面也引起类似的消光，见表 8-3，读者可仿照式（8-16）的方式自行推导．在推导垂直于 [001] 的金刚石滑移引起的系统消光条件时要注意：仅在面心正交与面心立方点阵中才会出现这种 d 滑移．表 8-3 在列举反射条件时，不但列举了滑移矢量为 $(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b})/4$ 所引起的反射条件 $h+k=4n$，还在括号内列举了这条件与面心点阵的整体反射条件（h，k，l 全奇或全偶）两者一起导致的条件 h，$k=2n$．

表 8-3 垂直于 [001] 的滑移面引起的系统消光

滑移类型	滑移矢量	$(hk0)$ 反射系统消光的条件	$(hk0)$ 反射出现的条件
a	$\boldsymbol{a}/2$	$h=2n+1$	$h=2n$
b	$\boldsymbol{b}/2$	$k=2n+1$	$k=2n$
n	$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$	$h+k=2n+1$	$h+k=2n$
d	$(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b})/4$	(1) h，k 不全为偶数；	$h+k=4n$ 且
		(2) h，k 全为偶数时 $h+k=4n+2$	h，$k=2n$

例如，图 8-3(a) 所载空间群 $Fddd$ 具有垂直于 [001] 的 d 滑移面，按表 8-3，$hk0$ 反射出现的条件是 h，$k=2n$ 且 $h+k=4n$．图 8-3(a) 右页右侧上半部在"反射条

表 8-4 对应于滑移面的晶带反射条件

反射类型	反射条件	滑移面			反射条件所用的晶体学坐标系
		面取向	滑移矢量	符号	
$0kl$	$k=2n$	(100)	$b/2$	b	单斜（a 唯一性）；正交，四方，立方
	$l=2n$		$c/2$	c	
	$k+l=2n$		$b/2+c/2$	n	
	$k+l=4n$ $(k, l=2n)$*		$b/4 \pm c/4$	d	正交，四方，立方
$h0l$	$l=2n$	(010)	$c/2$	c	单斜（b 唯一性）；正交，四方，立方
	$h=2n$		$a/2$	a	
	$l+h=2n$		$c/2+a/2$	n	
	$l+h=4n$ $(l, h=2n)$*		$c/4 \pm a/4$	d	正交，四方，立方
$hk0$	$h=2n$	(001)	$a/2$	a	单斜（c 唯一性）；正交，四方，立方
	$k=2n$		$b/2$	b	
	$h+k=2n$		$a/2+b/2$	n	
	$h+k=4n$ $(h, k=2n)$*		$a/4 \pm b/4$	d	正交，四方，立方
$h\bar{h}0ll$, $0k\bar{k}ll$, $\bar{h}0hll$	$l=2n$	$(11\bar{2}0)$, $(\bar{2}110)$, $(1\bar{2}10)$ } $\{11\bar{2}0\}$	$c/2$	c	六角
$hh.\bar{2h}l$, $2h.hhl$, $h.\bar{2h}.l$	$l=2n$	$(1\bar{1}00)$, $(01\bar{1}0)$, $(\bar{1}010)$ } $\{1\bar{1}00\}$	$c/2$	c	六角
hhl	$l=2n$	$(1\bar{1}0)$	$c/2$	c, n	菱面体
hkk	$h=2n$	$(01\bar{1})$ } $\{1\bar{1}0\}$	$a/2$	a, n	
hkh	$k=2n$	$(\bar{1}01)$	$b/2$	b, n	
hhl, $h\bar{h}l$	$l=2n$	$(1\bar{1}0)$, (110)	$c/2$	c, n	四方；立方
	$2h+l=4n$		$a/4 \pm b/4 \pm c/4$	d	
hkk, $hk\bar{k}$	$h=2n$	$(01\bar{1})$, (011)	$a/2$	a, n	立方
	$2k+h=4n$		$\pm a/4+b/4 \pm c/4$	d	
hkh, $\bar{h}kh$	$k=2n$	$(\bar{1}01)$, (101)	$b/2$	b, n	
	$2h+k=4n$		$\pm a/4 \pm b/4+c/4$	d	

* 取向为 (100)，(010) 和 (001) 的 d 滑移面仅出现于面心正交与面心立方的空间群中。括号内的反射条件是整体反射条件（h，k，l 全奇或全偶）与 d 滑移面的晶带反射条件综合的结果。

件，一般"栏内正好列有这一条件。

其它方向的滑移面也有类似的系统消光，其规律是：如果滑移面垂直于 $[uvw]$ 方向，滑移量（内禀平移分量）为 $\boldsymbol{w}_g$，则对于属于 $[uvw]$ 晶带的 hkl 反射，即过原点的垂直于 $[uvw]$ 带轴的倒易面上的倒易点，满足条件

$$\boldsymbol{g}_{hkl} \cdot \boldsymbol{w}_g = n \tag{8-17}$$

的反射才可能出现,式中 g_{hkl} 是指数为 hkl 的倒易矢。

这一规律可一般地证明如下:

设滑移反映操作为 $(W, w_l + w_g)$,其中反映部分 (W, w_l) 把坐标 x_n, y_n, z_n 变换至 x'_n, y'_n, z'_n,则必有 $[x'_n - x_n, y'_n - y_n, z'_n - z_n] /\!/ [uvw]$,这里 $[uvw]$ 是滑移面法线方向。滑移反映 $(W, w_l + w_g)$ 使位于 (x_n, y_n, z_n) 处的原子与位于 $(x'_n, y'_n, z'_n) + w_g$ 处的原子成对地出现,这时式 (4-14a) 变为

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)$$
$$\{1 + \exp 2\pi i[h(x'_n - x_n) + k(y'_n - y_n) + l(z'_n - z_n) + g_{hkl} \cdot w_g]\} \tag{8-18a}$$

对于属于 $[uvw]$ 晶带的反射有

$$hu + kv + lw = 0,$$

即

$$h(x'_n - x_n) + k(y'_n - y_n) + l(z'_n - z_n) = 0$$

式 (8-18a) 化为

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)$$
$$\times [1 + \exp 2\pi i(g_{hkl} \cdot w_g)] \tag{8-18b}$$

在 1-3-2 节中已经指出,滑移分量 w_g 必为某点阵平移矢量之半,故式 (8-18b) 中 $g_{hkl} \cdot w_g$ 可能是整数和半整数.若为半整数,该 hkl 反射就会系统消光,故有式 (8-17)。

与垂直于 $[uvw]$ 方向的滑移面相联系的反射条件仅适用于分布在二维的过原点且垂直于 $[uvw]$ 的倒易点阵平面上的反射,即属于 $[uvw]$ 晶带的反射,因而称为"晶带反射条件"。表 8-4 列出了各晶系中对应于滑移面的晶带反射条件。例如,立方晶系中垂直于 $[0\bar{1}1]$ 方向的 d 滑移面,其滑移矢量 $w_g = \pm a/4 + b/4 - c/4$。属于 $[011]$ 晶带的反射为 $hk\bar{k}$ 型,按式 (8-17),反射条件是:

$$2k + h = 4n$$

这恰是表 8-4 中所列举的反射条件。

8-5-3 螺旋轴引起的系统消光

过 $x = x_0$, $y = y_0$ 点且平行于 [001] 的 2_1 螺旋轴使位于 (x_n, y_n, z_n) 的原子与位于 $\left(-x_n + 2x_0, -y_n + 2y_0, \frac{1}{2} + z_n\right)$ 的原子成对地出现。这时结构因子的表达式式 (4-14a) 变为

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)$$
$$\times \left\{1 + \exp 2\pi i\left[-2h(x_n - x_0) - 2k(y_n - y_0) + \frac{1}{2} \cdot l\right]\right\} \tag{8-19a}$$

与式 (8-16) 类似,对 $(00l)$ 反射,式 (8-19a) 可简化为

$$F(00l) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \exp(2\pi i l z_n)\,[1 + \exp(\pi i l)] \tag{8-19b}$$

显然，当 $l = 2n + 1$ 时，$(00l)$ 反射系统消光，仅当 $l = 2n$ 时 $(00l)$ 反射才可能出现。

平行于 [001] 的各种螺旋轴引起的系统消光列于表 8-5，读者可仿照式（8-19）自行证明。沿 [100] 和 [010] 方向的螺旋轴也有类似的效应，见表 8-5。与螺旋轴有关的反射条件仅适用于包含原点的与螺旋轴平行的倒易点列，因而有时称之为"系列反射条件"。

表 8-5　对应于螺旋轴的系列反射条件

反射类型	反射条件	螺旋轴			反射条件所用的晶体学坐标系
		轴方向	螺旋矢量	符号	
$h00$	$h = 2n$	[100]	$a/2$	2_1	{单斜（a 唯一性），正交，四方} 立方
				4_2	
	$h = 4n$		$a/4$	4_1，4_3	
$0k0$	$k = 2n$	[010]	$b/2$	2_1	{单斜（b 唯一性），正交，四方} 立方
				4_2	
	$k = 4n$		$b/4$	4_1，4_3	
$00l$	$l = 2n$	[001]	$c/2$	2_1	{单斜（c 唯一性），正交，四方} 立方
				4_2	
	$l = 4n$		$c/4$	4_1，4_3	
$000l$	$l = 2n$	[001]	$c/2$	6_3	六角
	$l = 3n$		$c/3$	3_1，3_2，6_2，6_4	
	$l = 6n$		$c/6$	6_1，6_5	

上述滑移面和螺旋轴引起的系统消光可以更一般地表述如下：

如果列矢量 $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{g}_{hkl} = (h, k, l)$ 表示X射线衍射的倒易矢，某螺旋旋转或滑移反映操作的矩阵表示是

$$\mathscr{W} = (\boldsymbol{W},\ \boldsymbol{w}_l + \boldsymbol{w}_g) = \left(\boldsymbol{W},\ \begin{pmatrix} w_{g_1} \\ w_{g_2} \\ w_{g_3} \end{pmatrix} + \boldsymbol{w}_l\right)$$

则满足条件

$$\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{W} = \boldsymbol{H} \tag{8-20a}$$

的 hkl 反射，当

$$\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{w}_g = h w_{g_1} + k w_{g_2} + l w_{g_3} \neq \text{整数} \tag{8-20b}$$

时系统消光。

为了证明上述命题的方便，我们适当选择坐标原点，使得对称操作 $\mathscr{W}$ 的位置平移分量 $\boldsymbol{w}_l = 0$。设操作 $\mathscr{W}$ 的阶为 m，则单胞内的原子每 m 个一组，分成了 N/m 组，结构因子的表达式式（4-14a）变为

$$F(hkl)=\sum_{n=1}^{N/m} f_n[\exp 2\pi i\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}_n+\exp 2\pi i\boldsymbol{H}\cdot(\boldsymbol{W}\boldsymbol{r}_n+\boldsymbol{w}_g)$$

$$+\exp 2\pi i\boldsymbol{H}\cdot(\boldsymbol{W}^2\boldsymbol{r}_n+\boldsymbol{W}\boldsymbol{w}_g+\boldsymbol{w}_g)+\cdots$$

$$+\exp 2\pi i\boldsymbol{H}\cdot(\boldsymbol{W}^{m-1}\boldsymbol{r}_n+\boldsymbol{W}^{m-2}\boldsymbol{w}_g+\cdots+\boldsymbol{W}\boldsymbol{w}_g+\boldsymbol{w}_g)]$$

对于满足条件式(8-20a)的反射，有 $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{W}^i=\boldsymbol{H}$($i$ 为任意正整数)，上式可进一步简化为

$$F(hkl)=\sum_{n=1}^{N/m} f_n\exp(2\pi i\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}_n)[1+\exp(2\pi i\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{w}_g)$$

$$+\exp(2\pi i\boldsymbol{H}\cdot 2\boldsymbol{w}_g)+\cdots+\exp(2\pi i\boldsymbol{H}\cdot(m-1)\boldsymbol{w}_g)]$$

由于操作 $\mathscr{W}$ 的阶是 m，$m\boldsymbol{w}_g$ 必为点阵矢量，$\boldsymbol{H}\cdot m\boldsymbol{w}_g$ 等于整数．当 $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{w}_g=n$(整数)时，上式中方括号内每一项都等于 1，$hkl$ 反射可能出现；当 $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{w}_g=j/m$($j$ 为整数)时，若用矢量表示复数，方括号内 m 项复数的矢量之和构成闭合的多边形，因而和为零，这样的 hkl 反射就系统消光．

读者试按上述一般规律核对表 8-4 与 8-5．

8-5-4 空间群图表所载反射条件

每个空间群图表的右侧上半部分是各种等效位置的X射线反射可能出现的条件．对应于一般位置的反射条件叫一般条件，适用于该空间群的全部 Wyckoff 位置，不论某具体的晶体结构中原子占据什么样的 Wyckoff 位置，一般条件总是被遵从的．如上文所述，一般反射条件来自：(i) 有心(非初基)单胞，相应的反射条件叫整体反射条件；(ii) 滑移面，相应的反射条件叫晶带反射条件；(iii) 螺旋轴，相应的反射条件叫系列反射条件．在解释观察到的反射时，应按照从 (i) 到 (iii) 的顺序研究反射条件，因为 (ii) 类条件可能被包括在 (i) 类条件中，(iii) 类条件则可能被包括在 (i) 或 (ii) 类条件中．

例如，图 8-2(a) 所示空间群 $C12/c1$ 的一般反射条件是：

(i)	hkl:	$h+k=2n$
(ii)	$h0l$:	$h,l=2n$
	$0kl$:	$k=2n$
	$hk0$:	$h+k=2n$
(iii)	$0k0$:	$k=2n$
	$h00$:	$h=2n$
	$00l$:	$l=2n$

其中整体反射条件"hkl:$h+k=2n$"说明该空间群为 C 心；晶带反射条件"$h0l$: $l=2n$"说明有垂直于 $\boldsymbol{b}$ 轴的 c 滑移面．但其它晶带反射条件都是整体反射条件"hkl:$h+k=2n$"的特例．例如"$0kl$:$k=2n$"并不意味着有垂直于 [100] 方向的 b 滑移面(见表 8-4)，而是 $h+k=2n$ 当 $h=0$ 时的特例．系列反射条件"$0k0$:$k=2n$"是整体反射条件的特例，碰巧空间群 $C12/c1$ 也存在着平行于 [010] 方向的 2_1 螺旋轴．另一系列反射条件"$h00$:$h=2n$"也是整体反射条件的特例，并不意味着有沿 [100] 方向的 2_1 螺旋轴．第三个系列反射条件"$00l$: $l=2n$"则是晶带反射条件的特例，也并不意味着有沿 [001] 方向的 2_1 螺旋轴．

对应于每一种特殊的 Wyckoff 位置的特殊反射条件，除了一般反射条件外，还可能有附加的某些额外反射条件．例如，图 8-2(a) 所示空间群 $C12/c1$ 的 $4a$ 位置的等效点的坐标为 0，0，0 和 0，0，$\frac{1}{2}$．这意味着，就占据 $4a$ 位置的原子而言，其沿 $\boldsymbol{c}$ 轴的平移周期减半，因而其倒易点阵沿 $\boldsymbol{c}^*$方向的周期加倍．因此，就占据 $4a$ 位置的原子对X射线反射的贡献而言，除了一般反射条件外，还应额外附加一个条件："$hkl: l = 2n$"．当然，如果某晶体结构中还有占据一般位置或 $4c$，$4d$，$4e$ 等特殊位置的原子，则该晶体的X射线反射出现的条件并没有上述额外条件．如果 $4a$ 位置由该晶体中散射本领高的原子所占据，其它位置的原子的散射本领较低，则不遵从 $4a$ 位置的额外反射条件（hkl: $l = 2n$）的那些反射就很弱．

立方空间群的反射条件注有 "permutable"，表示可把所列反射条件中指数 hkl 任意交换；"h，k，l cyclically permutable" 则表示可把指数 h，k，l 循环交换．此外，用菱面体坐标系描述的菱面体空间群中，h，k，l 总是可以循环交换的；某些四方空间群中 h 与 k 是可以交换的．这些在列举反射条件时未明确说明．

当采用六角坐标系描述六角晶族空间群时，采用 Bravais-Miller 指数 $hkil$，其中 h，k，l 三指数与普通的 Miller 指数一样，$i = -(h + k)$．采用四指数时，指数 h，k，i 可循环交换，空间群表中在列举反射条件时也未说明这一事实．

§8-6　Patterson 函数及其对称性

8-6-1　结构因子与电子密度函数

在运动学衍射理论中，晶体产生的X射线衍射的强度与衍射振幅的绝对值的平方成正比．设入射波波矢为 $\boldsymbol{k}_0$，考虑波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的衍射波的振幅(图 8-12)．设一个电子产生的散射波的振幅是 A_e，在位矢为 $\boldsymbol{r}$ 的 A 点电子密度是 $\rho(\boldsymbol{r})$，则 $\boldsymbol{r}$ 处 dV 体积内的电子产生的散射波的振幅是

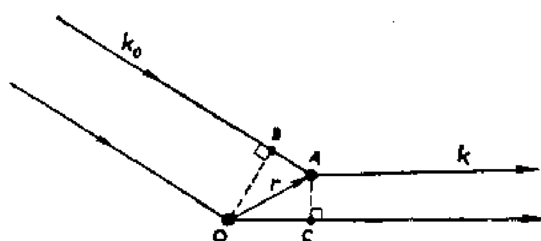


图 8-12　说明程差的计算

$$A_e\rho(\boldsymbol{r})dV \qquad (8\text{-}21a)$$

$\boldsymbol{r}$ 处的电子产生的散射波较之坐标原点 O 处的电子产生的散射波的程差为

$$\Delta = AB - OC = \boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k})/|\boldsymbol{k}|$$

故 $\boldsymbol{r}$ 处 dV 体积内的电子对总的衍射波振幅的贡献是式 (8-21a) 与相角因子 exp $(-2\pi i\Delta/\lambda)$ 的乘积：

$$A_e\rho(\boldsymbol{r})\exp(-2\pi i\Delta/\lambda)dV \qquad (8\text{-}21b)$$

式中 λ 为X射线的波长．取波矢 $\boldsymbol{k}_0$ 与 $\boldsymbol{k}$ 的长度为波长 λ 的倒数，即

$$|\boldsymbol{k}_0| = |\boldsymbol{k}| = 1/\lambda$$

并定义衍射矢量

$$\boldsymbol{s} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0$$

由此可得 $\Delta/\lambda = -\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}$．代入式 (8-21b)，并将它对一个单胞的体积 V_c 积分，就得

到一个单胞产生的衍射波的振幅为

$$A_e \int_{V_c} \rho(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})dV \tag{8-22a}$$

若对整个晶体试样的体积积分,就得到整个晶体试样的衍射波振幅为

$$A_e \int \rho(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})dV \tag{8-22b}$$

采用 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 为单胞基矢,位矢

$$\boldsymbol{r} = X\boldsymbol{a} + Y\boldsymbol{b} + Z\boldsymbol{c}$$

沿三个基矢的分量分别为 X, Y, Z、则式 (8-22) 中的体积元 dV 可表示为

$$dV = (dX\boldsymbol{a}) \times (dY\boldsymbol{b})\cdot(dZ\boldsymbol{c}) = dXdYdZ \cdot V_c$$

由普通的有关X射线或电子衍射的书(如文献 [3, 7, 8]) 可知,对于尺寸无穷大的完整晶体,仅当衍射矢量 $\boldsymbol{s}$ 指着某 hkl 倒易点时,即仅当

$$\boldsymbol{s} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \tag{8-23}$$

时,式 (8-22b) 才可能不为零,从而衍射强度可能不为零。满足条件 (8-23) 的衍射束称为 hkl 衍射,或 hkl 反射. 注意到

$$(h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*)\cdot(X\boldsymbol{a} + Y\boldsymbol{b} + Z\boldsymbol{c}) = hX + kY + lZ$$

并定义结构因子为一个单胞的衍射波振幅与一个电子的散射波振幅 A_e 之比,就可得 hkl 反射的结构因子 $F(hkl)$ 的表达式如下:

$$F(hkl) = V_c \int_0^1 dX \int_0^1 dY \int_0^1 dZ \cdot \rho(X, Y, Z)\exp 2\pi i(hX + kY + lZ) \tag{8-24}$$

如果把一个单胞内的电子密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 分解成该单胞内N个原子的电子密度函数之和,即

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{n=1}^{N} \rho_n(\boldsymbol{r})$$

[式中 $\rho_n(\boldsymbol{r})$ 是单胞内第 n 个原子的电子密度函数],并定义第 n 个原子的原子散射因子

$$f_n(\boldsymbol{s}) = \int \rho_n(\boldsymbol{r})\exp 2\pi i \boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_n)dV$$

(式中 $\boldsymbol{r}_n = x_n\boldsymbol{a} + y_n\boldsymbol{b} + z_n\boldsymbol{c}$ 是第 n 个原子的中心的位矢),则式 (8-24) 就化成了 4-5-1 节和 § 8-5 所述的结构因子表达式:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n) \tag{4-14a}$$

另一方面,晶体具有周期性,电子密度函数 $\rho(X, Y, Z)$ 是 X, Y, Z 的以 1 为周期的周期函数,因而可展开成 Fourier 级数:

$$\rho(X, Y, Z) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \sum_{r=-\infty}^{+\infty} C_{pqr}\exp[-2\pi i(pX + qY + rZ)] \tag{8-25a}$$

为探讨 Fourier 系数 C_{pqr} 与结构因子 $F(hkl)$ 的关系,把式 (8-25a) 代入式 (8-24),得

$$F(hkl) = V_c \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \sum_{r=-\infty}^{+\infty} C_{qpr} \int_0^1 dX \int_0^1 dY \int_0^1 dZ$$
$$\exp 2\pi i[(h - p)X + (k - q)Y + (l - r)Z]$$

注意到

$$\int_0^1 \exp[2\pi i(h-p)X]dX = \begin{cases}1, & 当\ p = h \\ 0, & 当\ p \neq h\end{cases}$$

可得

$$F(hkl) = V_c C_{hkl}$$

式（8-25a）可改写为

$$\rho(X, Y, Z) = \frac{1}{V_c}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl)\exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)] \quad (8\text{-}25b)$$

对比式（8-24）和（8-25b）可知，结构因子 $F(hkl)$ 与电子密度函数 $\rho(X, Y, Z)$ 互为 Fourier 变换。

在晶体结构的X射线衍射分析工作中，人们用X射线衍射及其它方法[7,8]获得有关某晶体结构的 $F(hkl)$ 的信息，然后按式（8-25b）计算出该晶体结构的电子密度函数 $\rho(X, Y, Z)$。

8-6-2 Patterson 函数

初看起来，式（8-25b）提供了晶体结构测定的一个直接方法，因为电子密度函数 $\rho(x, y, z)$ 的峰将指示原子位置。但实验能直接测量的是累积强度及由之计算出的 $|F(hkl)|$，很难测定结构因子的相角。为此，Patterson 提出利用可实验测定的数据 $|F(hkl)|^2$ 进行 Fourier 变换，这样变换得到的当然不是电子密度函数 $\rho(r)$，而是某种结构与其逆结构的卷积，或原子相关函数，称之为 Patterson 函数。

为了理解 Patterson 函数的上述意义，以一维晶体为例说明如下。图 8-13(a) 表示某一维晶体的电子密度函数 $\rho(X)$，该晶体单胞长度为 a，每个单胞内有分别位于 $X_A = 0.0$，$X_B = 0.2$，$X_C = 0.7$ 的 A，B，C 三个原子，故 $\rho(X)$ 函数在 $X = 0.0$，0.2 和 0.7 处为极大。现我们定义一维 Patterson 函数为

$$P(x) = a\int_0^1 \rho(X)\rho(X+x)dX \quad (8\text{-}26)$$

显然，对这样的 x 值，它们使被积函数中的两个因子 $\rho(X)$ 和 $\rho(X+x)$ 都不为零，$P(x)$ 才不为零；当 x 等于零或原子间距时，$P(x)$ 才达极大值。图 8-13(b) 是与图 8-13(a) 所示电子密度函数 $\rho(X)$ 相应的 Patterson 函数，它在 $x = \pm 0.2$，± 0.3 和 ± 0.5 处的

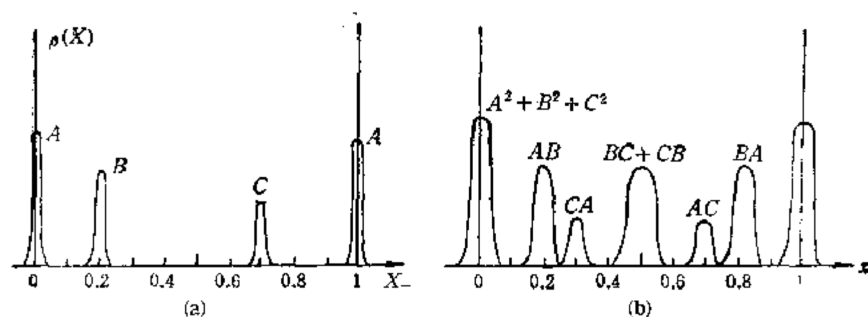


图 8-13 一维晶体的电子密度函数 $\rho(X)$ (a) 和相应的 Patterson 函数 $P(x)$ (b)

峰分别对应于 AB，CA 和 BC 原子对。换句话说，Patterson 函数的峰并不代表原子位置，而代表原子对间的位矢，是原子对相关函数。

三维 Patterson 函数的定义是：

$$P(\boldsymbol{r}) = \int_{V_c} \rho(\boldsymbol{R})\rho(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})d\boldsymbol{R} \tag{8-27a}$$

或

$$P(x, y, z) = V_c \int_0^1 dX \int_0^1 dY \int_0^1 \rho(X, Y, Z)\rho(x+X, y+Y, z+Z)dZ \tag{8-27b}$$

式中的 ρ 用式（8-25b）表示就得到

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V_c}\sum_{h'}\sum_{k'}\sum_{l'}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F(h'k'l')F(hkl)\exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \int_0^1\int_0^1\int_0^1 \exp\{-2\pi i[(h'+h)X+(k'+k)Y+(l'+l)Z]\}dXdYdZ$$

注意上式中积分具有 δ 函数的性质：当 $h'+h=0$，$k'+k=0$，$l'+l=0$ 时积分值为 1，其它情况下积分值为零。并注意到当原子散射因子 f_n 为实数(即忽略反常色散效应)时

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F^*(hkl) \tag{4-14b}$$

成立，所以我们有

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V_c}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} |F(hkl)|^2\exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \tag{8-28a}$$

式（8-28a）说明 Patterson 函数是可由实验测定的系数 $|F(hkl)|^2$ 的 Fourier 变换。

由式（4-14b）可知 $|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2$，故 Patterson 函数是实函数，可写成

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V_c}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} |F(hkl)|^2\cos 2\pi(hx+ky+lz) \tag{8-28b}$$

8-6-3 Patterson 函数的对称性[1,5]

某晶体结构的对称性用空间群符号描述，则该晶体结构的 Patterson 函数的对称性用 Patterson 空间群的符号描述。由某晶体结构的空间群的符号求其 Patterson 空间群的符号的步骤[1]是：

(1) 把滑移面和螺旋轴分别用相应的镜面和旋转轴代替，得到点式空间群；

(2) 若这点式空间群不是中心对称的，就加上倒反中心。

例如，图 8-1 所示空间群 $Cmm2$ 加上倒反中心后成为 $Cmmm$；图 8-2(a) 所示空间群 $C12/c1$ 变成点式空间群后成为 $C12/m1$。

为了说明上述步骤的正确性，需证明 Patterson 函数具有对称中心。还需证明：如果 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 是晶体的某对称操作，则 $\boldsymbol{W}$ 是 Patterson 函数的对称操作。

对式（8-27a）作变量替换

$$\boldsymbol{R}' = \boldsymbol{R} + \boldsymbol{r}$$

可得

$$P(\boldsymbol{r}) = \int \rho(\boldsymbol{R}' - \boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{R}')d\boldsymbol{R}' = P(-\boldsymbol{r}) \tag{8-29}$$

这就证明了 Patterson 函数具有对称中心。

复合操作（$\boldsymbol{W}$, $\boldsymbol{w}$）作用到某一标量函数 $f(\boldsymbol{r})$ 上，就是把空间中该函数 $f(\boldsymbol{r})$ 取某值的位矢 $\boldsymbol{r}$ 先施以点操作 $\boldsymbol{W}$，再平移 $\boldsymbol{w}$，也就是对该函数 $f(\boldsymbol{r})$ 的等值轮廓图施以（$\boldsymbol{W}$, $\boldsymbol{w}$）操作，从而得到一个新的函数 $\phi(\boldsymbol{r})$（图 8-14）：

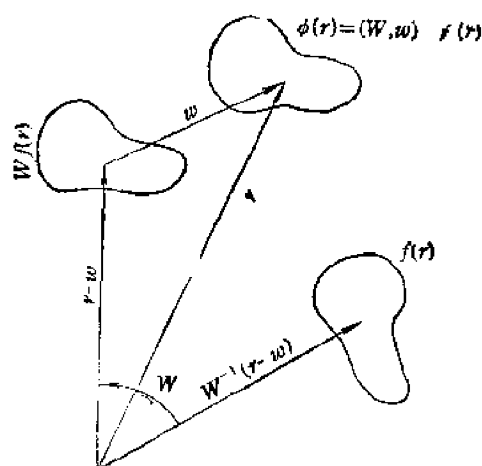


图 8-14 对函数 $f(\boldsymbol{r})$ 的操作变换

$$\phi(\boldsymbol{r}) = (\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})f(\boldsymbol{r})$$

由图 8-14 显见，ϕ 函数在 $\boldsymbol{r}$ 处的值 $\phi(\boldsymbol{r})$ 恰等于 f 函数在 $\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{w})$ 处之值：

$$\phi(\boldsymbol{r}) = f[\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{w})]$$

即

$$(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})f(\boldsymbol{r}) = f[\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{w})] \tag{8-30}$$

现在我们利用 Patterson 函数的定义式（8-27a）和式（8-30）证明，如果（$\boldsymbol{W}$, $\boldsymbol{w}$）是空间群的对称操作，即电子密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 具有对称性（$\boldsymbol{W}$, $\boldsymbol{w}$），即

$$\rho(\boldsymbol{r}) = (\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})\rho(\boldsymbol{r}) = \rho[\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{w})] \tag{8-31a}$$

则 Patterson 函数具有对称性 $\boldsymbol{W}$，即

$$P(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{W}P(\boldsymbol{r}) = P(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{8-31b}$$

把式（8-31a）代入式（8-27a）可得

表 8-6 二维与三维 Patterson 对称性

Laue 类	点阵类型	Patterson 对称性(空间群序号)				
二维						
2	p	$p2(2)$				
$2mm$	p c	$p2mm(6)$	$c2mm(9)$			
4	p	$p4(10)$				
$4mm$	p	$p4mm(11)$				
6	p	$p6(16)$				
$6mm$	p	$p6mm(17)$				
三维						
$\bar{1}$	P	$P\bar{1}(2)$				
$2/m$	P C	$P2/m(10)$	$C2/m(12)$			
mmm	P C I F	$Pmmm(47)$	$Cmmm(65)$	$Immm(71)$	$Fmmm(69)$	
$4/m$	P I	$P4/m(83)$		$I4m(87)$		
$4/mmm$	P I	$P4/mmm(123)$		$I4mmm(139)$		
3	P R	$P3(147)$				$R3(148)$
$3m1$	P R	$P3m1(164)$				$R3m(166)$
$31m$	P	$P31m(162)$				
$6/m$	P	$P6/m(175)$				
$6/mmm$	P	$P6/mmm(191)$				
$m3$	P I F	$Pm3(200)$		$Im3(204)$	$Fm3(202)$	
$m\bar{3}m$	P I F	$Pm3m(221)$		$Im3m(229)$	$Fm3m(225)$	

$$P(\boldsymbol{r}) = \int \rho(\boldsymbol{R})\rho(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})d\boldsymbol{R}$$

$$= \int \rho[\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{w})]\rho[\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}-\boldsymbol{w})]d\boldsymbol{R}$$

$$= \int \rho(\boldsymbol{R}')\rho(\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r})d\boldsymbol{R}'$$

$$= P(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r})$$

以上进行了变量替换 $\boldsymbol{R}' = \boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{w})$. 式 (8-31) 说明 Patterson 空间群总是点式空间群,而不论某晶体结构的空间群是否点式空间群.

表 7-1 已列出了三维的 73 种点式空间群. 将它们加上倒反中心后得到 24 种三维 Patterson 空间群, 见表 8-6. 表中已考虑到 Laue 类 $\bar{3}m$ 与六角点阵组合的方法有两种,从而得到两种 Patterson 对称性 $P\bar{3}m1$ 和 $P\bar{3}1m$. 表 8-6 中还列出了二维 Patterson 对称性,共有 7 种.

§8-7 特殊投影的对称性

8-7-1 引言

把电子密度 $\rho(X, Y, Z)$ 沿某点阵矢量方向积分, 就得到电子密度沿该点阵矢量方向的投影. 例如把式 (8-25b) 对 cdZ 从 $-\frac{1}{2}$ 到 $+\frac{1}{2}$ 积分就得到电子密度沿 $\boldsymbol{c}$ 方向的投影:

$$\rho(X,Y) = c\int_{-1/2}^{1/2}\rho(X, Y, Z)dZ$$

$$= \frac{1}{A_c}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}F(hk0)\exp[-2\pi i(hX+kY)] \qquad (8\text{-}31)$$

式中 $A_c = \frac{V_c}{c} = 1/|\boldsymbol{a}^*\times\boldsymbol{b}^*|$, 是单胞在垂直于 $\boldsymbol{c}$ 方向的截面积.

式 (8-31) 说明, 只要用 [001] 带轴的衍射数据 $F(hk0)$, 就可得到晶体结构沿 [001] 方向的投影. 因此, 晶体学家经常利用晶体结构的投影. 但沿任意一般方向的投影不能反映晶体结构的特征,仅沿点阵矢量方向的投影才能较灵敏地反映结构的特征.国际晶体学表A卷[1] 中每个三维空间群图表中都列出了若干特殊投影的对称性, 利用投影结构的对称性可以简化结构因子和电子密度的投影的计算(详见 §12-3), 从而有助于晶体结构的分析.

把图 8-1 所示空间群 $Cmm2$ 的等效位置配置图沿 [001], [100] 和 [010] 方向投影所得投影结构分别示于图 8-15(a), (b) 和 (c). 图中还根据投影平面上等效位置的配置绘出了对称元素的配置. 将这三种对称元素配置图与图 2-11(a) 所示 17 种平面群的对称元素配置图对比,可知这三个投影结构的对称性分别是 $c2mm$, $p1m1$ 和 $p11m$. 由于空间群 $Cmm2$ 有 C 心平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$, 使得沿 [100] 的投影结构在 $\boldsymbol{b}$ 方向的周期减半,故图 8-15(b) 中取 $\boldsymbol{a}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ 作为投影平面群的惯用胞的一个基矢. 同理, C

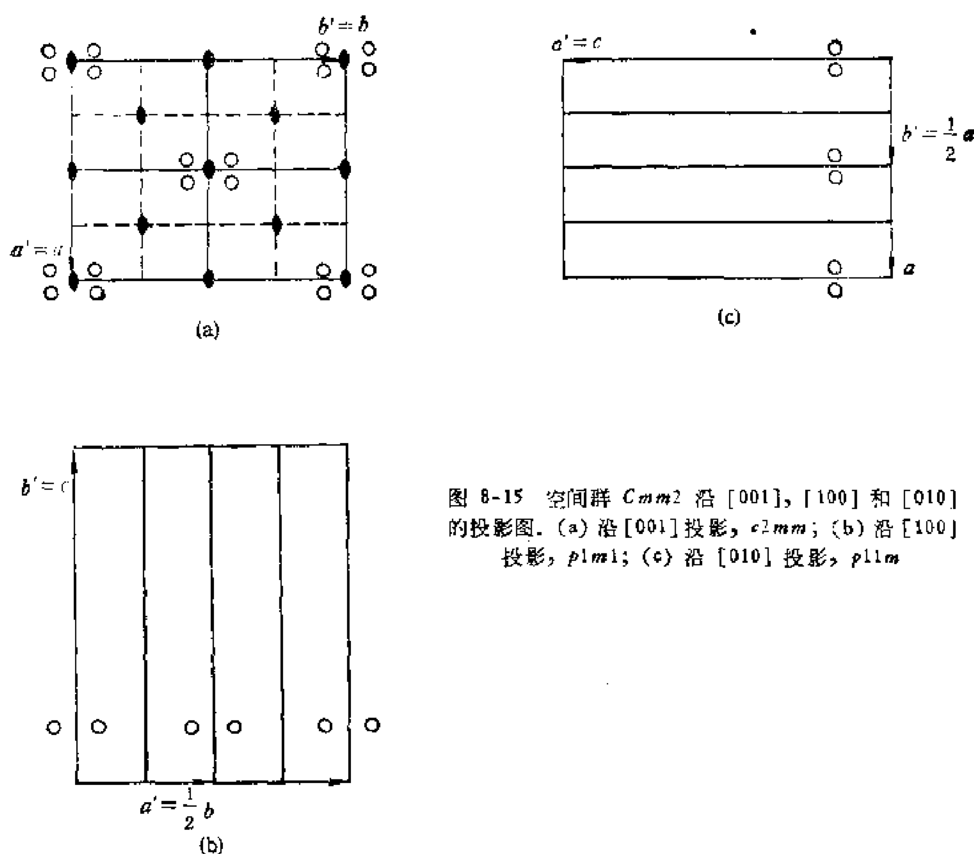


图 8-15　空间群 $Cmm2$ 沿 [001]，[100] 和 [010] 的投影图．(a) 沿 [001] 投影，$c2mm$；(b) 沿 [100] 投影，$p1m1$；(c) 沿 [010] 投影，$p11m$

心平移还使得沿 [010] 的投影结构在 $\boldsymbol{a}$ 方向的周期减半．图 8-15 中用 $\boldsymbol{a}'$ 和 $\boldsymbol{b}'$ 表示平面群惯用胞的基矢，$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 表示空间群惯用胞的基矢．

为了系统地推导投影结构的对称性，我们先在 8-7-2 节介绍求有心单胞和对称元素的投影的一般原理和方法，再在 8-7-3 节中介绍空间群图表中有关特殊投影的对称性的信息．

8-7-2　有心单胞和对称元素的投影

有心单胞的投影分两种情况：

(1) 投影方向平行于点阵有心矢量．对于 A，B，C，I 和 R 型(用六角坐标系描述菱面体点阵的三重单胞)有心单胞，投影得到的平面胞是初基的；对于 F 心点阵，单胞的多重性由 4 降到 2．

例如：(i) 体心点阵沿 [111]，[$\bar{1}$11]，[1$\bar{1}$1] 和 [11$\bar{1}$] 投影得初基平面单胞；

(ii) C 心点阵沿 [110] 和 [1$\bar{1}$0] 投影得初基单胞；

(iii) 菱面体点阵采用六角坐标系时为三重单胞．正放置$\left(\text{有心阵点在 } \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{3} \text{ 和 } \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{2}{3} \text{ 处}\right)$时沿 [$\bar{1}$11]，[211] 或 [$\bar{1}\bar{2}$1] 投影，逆放置$\left(\text{有心阵点在 } \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{3} \text{ 和 } \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{2}{3} \text{ 处}\right)$时沿 [1$\bar{1}$1]，[$\bar{2}\bar{1}$1] 或 [121] 投影，都得到初基胞．

(2) 投影方向不平行于点阵有心矢量，此时平面单胞与三维单胞的多重性一样，但这样的平面单胞通常不是惯用胞。

例如：(i) 体心立方单胞沿 [001] 投影得 c 心正方平面单胞. 需采用 $\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})$，$\boldsymbol{b}'=\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$ 作为平面单胞基矢，才得到惯用的简单正方平面单胞.

(ii) 正交体心单胞沿 [010] 投影得 c 心矩形平面单胞，这是惯用胞.

(iii) 六角坐标描述的菱面体点阵沿 [0001] 投影得三重的六角平面胞，在 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ 和 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ 处各有一阵点，经过基矢变换 $\boldsymbol{a}'=\frac{1}{3}(2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$ 和 $\boldsymbol{b}'=\frac{1}{3}(-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$ 后就得到惯用简单六角单胞.

空间群的对称元素投影后不一定还是对称元素. 当对称元素的取向平行或垂直于投影方向时，该对称元素投影后可能是对称元素. 任意对称操作沿投影方向的平移分量都会消失，垂直于投影方向(即平行于投影面)的平移分量则可保留. 各种晶体学对称元素的投影归纳列在表 8-7 中.

表 8-7 晶体学对称元素的投影

三维对称元素			投影中的对称元素
任意取向	对称中心	$\bar{1}$	旋转点 2 (在对称中心的投影点处)
	旋转倒反轴	$3\equiv3\times\bar{1}$	
平行于投影方向	转轴	2; 3; 4; 6	旋转点 2; 3; 4; 6
	螺旋轴	2_1	旋转点 2
		3_1, 3_2	3
		4_1, 4_2, 4_3	4
		6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5	6
	旋转倒反轴	$\bar{4}$	旋转点 4
		$6\equiv3/m$	3，原子重叠
		$\bar{3}\equiv3\times\bar{1}$	6
	反映面	m	反映线 m
	有垂直于投影方向分量的滑移面		滑移线 g
	无垂直于投影方向分量的滑移面		反映线 m
垂直于投影方向	转轴	2; 4; 6	反映线 m
		3	无
	螺旋轴	4_2; 6_2; 6_4	反映线 m
		2_1; 4_1, 4_3; 6_1, 6_3, 6_5	滑移线 g
		3_1, 3_2	无
	旋转倒反轴	$\bar{4}$	平行于轴的反映线 m
		$\bar{6}\equiv3/m$	垂直于轴且通过倒反点的投影的反映线 m
		$3\equiv3\times\bar{1}$	位于倒反中心的投影的旋转点 2
	反映面	m	无，原子重叠
	滑移矢量为 t 的滑移面		平移 t

表 8-7 可概括如下：

(1) 平行于投影方向的 n, n_m, $\bar{4}$ 轴，投影成 n 次旋转点. $\bar{3}$ 投影成 6 次，$\bar{6}$ 投影成 3 次旋转点. 由于垂直于投影方向的镜面 ($\bar{6} = 3/m$)，后一种情况下投影电子密度加倍。

(2) 垂直于投影方向(即平行于投影面)的 n 和 n_m，当 n 为奇数时,投影后不再是对称元素. n 为偶数的 n 和 $\bar{n}$ 投影成镜线. 4_2, 6_2 与 6_4 含有 2，所以也投影成镜线. 2_1, 4_1, 4_3, 6_1, 6_3 和 6_5 含有 2_1,所以投影成滑移线.

(3) 垂直于投影方向的反映面投影后不再是对称元素,但由于原子重叠,使投影电子密度加倍. 垂直于投影方向的滑移面投影的结果是额外的平移，其平移矢量等于滑移面的滑移矢量,使这方向的平移周期缩小。

(4) 平行于投影方向的反映面投影成反映线;滑移面投影成滑移线或反映线,决定于滑移矢量有或无平行于投影面的分量。

(5) 沿任何方向投影,对称中心 $\bar{1}$ 和 $\bar{3}$ 轴 ($\bar{3}$ 轴含有对称中心)都投影成 2 次旋转点.

8-7-3 空间群图表所载特殊投影的对称性

在每个三维空间群图表的标题 "Symmetry of special projections (特殊投影的对称性)"之下都列出了该空间群沿三个方向的投影的对称性. 所有的投影都是正交投影，即投影到垂直于投影方向的平面上. 这样，球形原子的投影就是圆. 对于有三种对称方向的点阵,三个投影方向就对应于表 7-6 所列的第一位、第二位和第三位对称性方向,例如立方点阵的 [001], [111] 和 [110] 方向; 四方空间群的 [001], [100] 和 [110] 方向等. 若点阵包含的对称性方向的类型少于三,如三斜、单斜和菱面体点阵，就再选一个或几个没有对称性的坐标轴方向或适当的方向进行投影. 空间群图表中采用的特殊投影的方向见表 8-8.

表 8-8 空间群图表所用特殊投影的方向

坐标系	特殊投影的方向		
三斜 单斜(两种放置) 正交	[001]	[100]	[010]
四方	[001]	[100]	[110]
六角	[001]	[100]	[210]
菱面体	[111]	[1$\bar{1}$0]	[2$\bar{1}\bar{1}$]
立方	[001]	[111]	[110]

在每一投影方向后列出空间群沿该方向投影所得平面群的 Hermann-Mauguin 符号. 必要时采用取向关系确定的符号,如图 8-1 中所列空间群 $Cmm2$ 沿 [100] 和 [010] 方向的投影的对称性分别是 $p1m1$ 和 $p11m$.

随后一行列出平面群惯用坐标系的基矢 $\boldsymbol{a}'$, $\boldsymbol{b}'$ 与该空间群惯用坐标系的基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 的关系,如图 8-1 中沿 [100] 投影时 $\boldsymbol{a}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{b}' = \boldsymbol{c}$. 对三斜和单斜空间群，基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 可能不在投影面上,就用 $\boldsymbol{a}_p$, $\boldsymbol{b}_p$, $\boldsymbol{c}_p$ 表示它们在投影面上的投影. 例如

图 8-2(a) 所示空间群 $C12/c1$ 沿 [001] 投影时，由于 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 不垂直，就取 $\boldsymbol{a}'$ 等于 $\boldsymbol{a}$ 在投影面上的投影矢量 $\boldsymbol{a}_p$：$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}_p$。

最后还列出了投影结构的平面群的原点相对于空间群的单胞的位置。如图 8-3(a) 中空间群 $Fddd$ 沿 [001] 方向投影结构的平面群 $c2mm$ 的原点在该空间群单胞中的位置是 0，0，z (Origin at 0，0，z)，但图 8-3(b) 中则为 $\frac{1}{8}$，$\frac{1}{8}$，z。

现以图 8-2(a) 所载空间群 $C12/c1$ 的特殊投影的对称性为例说明如下，空间群 $C12/c1$ 具有对称中心，按表 8-7，任何投影都具有 2 次旋转点。

(1) 沿 [001] 投影：C 心的投影为 c 心。2[010] 投影成 m。c[010] 的滑移矢量 $\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$ 沿投影方向，投影结构中这滑移分量消失，故滑移面 c[010] 也投影成反映线 m。因此，$C12/c1$ 沿 [001] 方向投影得平面群 $c2mm$，其基矢为 $\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}_p$，$\boldsymbol{b}' = \boldsymbol{b}$，其单胞原点在投影轴上 (0，0，$z$)。

(2) 沿 [100] 投影：C 心平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 沿 $\boldsymbol{a}$ 方向投影的结果出现了平移矢量 $\boldsymbol{b}/2$，因而 $\boldsymbol{b}$ 方向周期减为一半，2[010] 投影成 m。c[010] 的滑移分量 $\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$ 在投影面上有分量，故滑移面 c[010] 投影成滑移线 g。因此，$C12/c1$ 沿 [100] 方向投影得平面群 $p2gm$，其基矢为 $\boldsymbol{a}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}' = \boldsymbol{c}_p$，其单胞原点在投影轴上，即在 x，0，0 处。

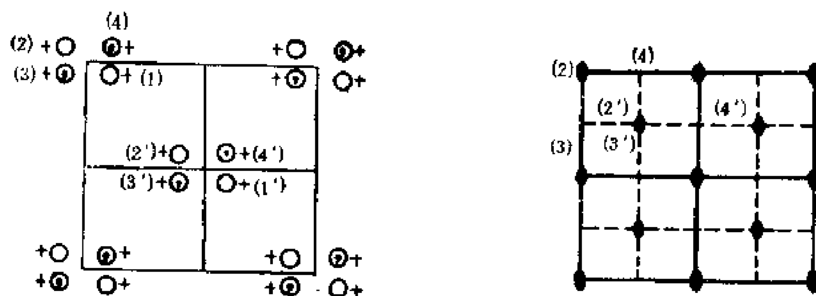
(3) 沿 [010] 投影：C 心使 $\boldsymbol{a}$ 方向的周期减半，故 $\boldsymbol{b}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{a}$。$c$[010] 滑移面垂直于投影方向，故其投影为平移 $\boldsymbol{c}/2$，使 $\boldsymbol{c}$ 方向的周期减半，因而取 $\boldsymbol{a}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{c}$。2[010] 与 $\bar{1}$ 都投影成 2 次旋转点。因此，$C12/c1$ 沿 [010] 方向投影得平面群 $p2$，其基矢为 $\boldsymbol{a}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{b}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{a}$，其原点在 0，$y$，0 处，即在投影轴上。

§8-8 空间群的子群与母群

8-8-1 空间群的子群

图 8-16 左图表示空间群 $Cmm2$ 的一般位置的配置，我们可以想象图中每个圆圈代表一个占据该位置的原子；右图表示其在一个单胞内对称元素的配置。图的下方列出了一个单胞内的八个基本对称操作和八个一般位置的坐标，它们的编号互相一一对应，并与两幅图中的编号一一对应。

设想另有一种晶体结构，见图 8-17(a)，其编号为 (1)，(3)，(1′) 和 (3′) 的四个原子的位置同图 8-16 中一样，但原子 (2) 与 (4)，(2′) 与 (4′) 互相靠拢（图 8-17(a) 中未绘出），以至空间群 $Cmm2$ 中的 C 心平移和 m[010] 仍保留，但失去了 2[001] 和 m[100]，即空间群 $Cmm2$ 的八个基本操作中保留了编号为 (1)，(3)，(1′) 和 (3′) 的四



对称操作

(1) 1　　(2) 2　0, 0, z　　(3) m　x, 0, z　　(4) m　0, y, z

(1′) $t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$　　(2′) 2　$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$　　(3′) a　$x, \frac{1}{4}, z$　　(4′) b　$\frac{1}{4}, y, z$

一般位置坐标

(1) x, y, z　　(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$　　(3) $x, \bar{y}, z$　　(4) $\bar{x}, y, z$

(1′) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$　　(2′) $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$　　(3′) $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$　　(4′) $\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$

图 8-16　空间群 $Cmm2$ 的对称元素与一般位置

个，构成空间群 $C1m1$，它是空间群 $Cmm2$ 的一个指数为 2 的子群，其陪集展开式为

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+\boldsymbol{H}b_2$$

式中 $\boldsymbol{G}=Cmm2$，$\boldsymbol{H}=C1m1$，b_2 是空间群 $\boldsymbol{G}=Cmm2$ 中不属于 $\boldsymbol{H}=C1m1$ 的任意一个对称操作，如图 8-16 中所列操作 (2)，(4)，(2′) 或 (4′).

如果由于某种原因，例如有序化，使得位于图 8-17(a) 中 (1′) 和 (3′) 处的原子与位于 (1) 和 (3) 处的原子不等价，则 C 心平移不再保留，从而得到图 8-17(b) 所示空间群 $P1m1$，它是 $C1m1$ 的指数为 2 的子群：

$$C1m1=P1m1+(P1m1)b_3$$

b_3 是 $C1m1$ 中不属于 $P1m1$ 的任意操作，如图 8-16 中所列操作 (1′) 或 (3′). $P1m1$ 当然也是 $Cmm2$ 的一个子群，其指数为 4：

$$Cmm2=P1m1+(P1m1)t\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

$$+(P1m1)(2[001], 000)+(P1m1)\left(2[001], \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$$

如果保留 $Cmm2$ 中的第 (1)，(2)，(3′) 和 (4′) 号一般位置，见图 8-17(c)，得到的就是 $Cmm2$ 的指数为 2 的子群 $Pba2$.

如果在图 8-16 所示空间群 $Cmm2$ 中取 $\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c}$ 作为新的基矢，即单胞在 $\boldsymbol{c}$ 方向扩大至 2 倍，则原先坐标为 $x, y, z+1$ 的原子相对于新基矢的坐标变成了 $x, y, z'+\frac{1}{2}$，这里 $z'=\frac{1}{2}z$. 换句话说，对新基矢 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c}$ 而言，每个单胞有 16 个一般位置，它们是图 8-16 中标出的 (1)，(2)，(3)，(4)，(1′)，(2′)，(3′)，(4′) 以及把它们的 z' 坐标加 $\frac{1}{2}$ 所得另外 8 个位置. 设想另有某种晶体结构，它只保留上述 16 个一般位

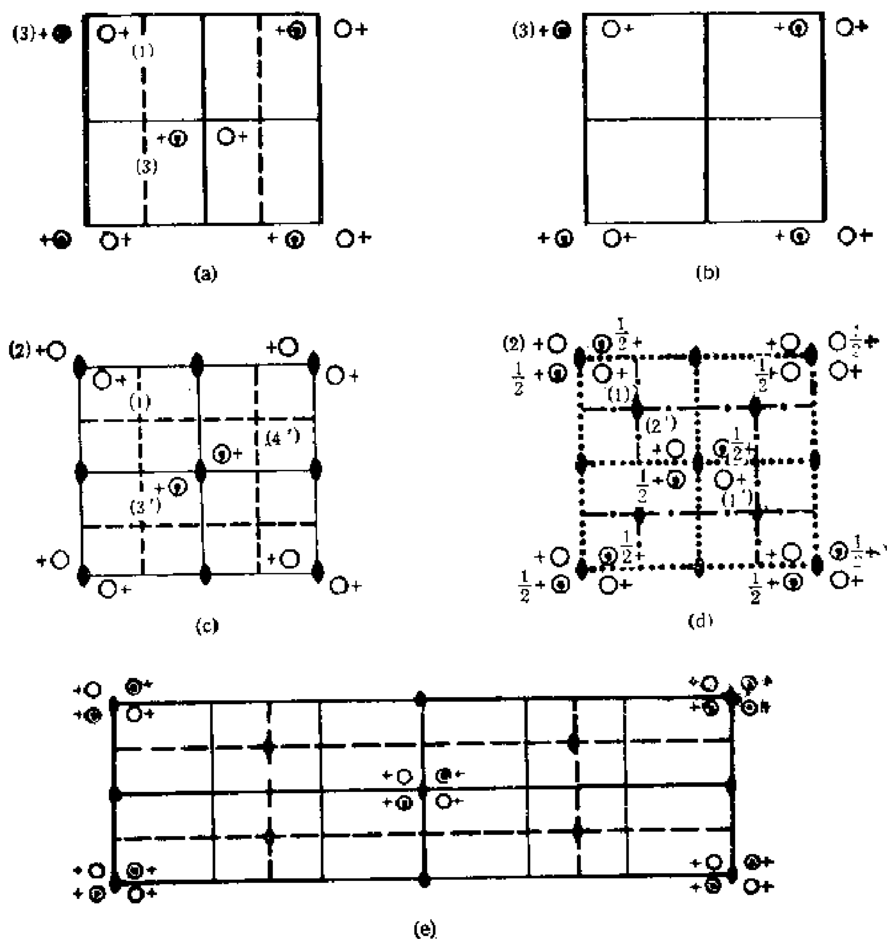


图 8-17 空间群 $Cmm2$ 的若干子群. (a) $C1m1$，保留 (1)，(3)，(1′)，(3′)；(b) $P1m1$，保留 (1)，(3)；(c) $Pba2$，保留 (1)，(2)，(3′)，(4′)；(d) $Ccc2$，令 $c'=2c$ 之后，保留 (1)，(2)，(3)+$\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$，(4)+$\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$，(1′)，(2′)，(3′)+$\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$，(4′)+$\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$；(e) $Cmm2$，$b'=3b$

置中的下列 8 个，即：(1)，(2)，(1′)，(2′) 以及把 (3)，(4)，(3′)，(4′) 的 z' 坐标加 $\frac{1}{2}$ 的位置，见图 8-17(d)，就得到空间群 $Cmm2$ 的另一种指数为 2 的子群 $Ccc2$.

图 8-17(e) 表示 $Cmm2$ 的一个指数为 3 的子群 $Cmm2$，即先选基矢 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c}$，再仅保留平移 $\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$ 和 $(\boldsymbol{a}'+\boldsymbol{b}')/2=\boldsymbol{b}+(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，去掉图 8-16 所示空间群 $Cmm2$ 中的平移 $\boldsymbol{b}$，$2\boldsymbol{b}$，$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，$2\boldsymbol{b}+(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 等.这样得到的晶体结构的空间群的符号仍是 $Cmm2$，但其平移操作的个数仅为图 8-16 所示 $Cmm2$ 的 1/3.

一般地，如果某空间群 $\boldsymbol{G}$ 中的一部分对称操作 h_i 的集合 $\boldsymbol{H}=\{h_i\}$ 满足群的条件，因而是一个空间群，则 $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的子群，$\boldsymbol{G}$ 是 $\boldsymbol{H}$ 的母群. 作出 $\boldsymbol{G}$ 相对于 $\boldsymbol{H}$ 的陪集展开，得

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+\boldsymbol{H}b_2+\cdots+\boldsymbol{H}b_s$$

其中群 **G** 的元 $b_2, \cdots, b_s$ 不属于前面的陪集。陪集的个数 s 叫做子群 $\boldsymbol{H}$ 在 **G** 中的指数。

在某些位移型相变或无序-有序相变中，相变前后两相的晶体结构很相近，这两相的空间群常常有群-子群关系，详见第十章。在讨论这类相变及由这些相变导致的晶体缺陷和精细结构的类型时，在研究有联系的两种晶体结构的关系时，有关空间群的母群与子群的信息极为有用。

8-8-2 空间群的最大子群

如 3-3-1 节所述，如果 $\boldsymbol{H}$ 是空间群 **G** 的子群，而且不存在满足条件

$$\boldsymbol{G} \supset \boldsymbol{M} \supset \boldsymbol{H}$$

的群 $\boldsymbol{M}$，则称 $\boldsymbol{H}$ 是 **G** 的最大子群，**G** 是 $\boldsymbol{H}$ 的最小母群。以上 $\boldsymbol{G} \supset \boldsymbol{M}$ 表示 $\boldsymbol{M}$ 是 **G** 的真子群，即 **G** 中有对称操作未包含在 $\boldsymbol{M}$ 内，或者说 $\boldsymbol{M}$ 在 **G** 中的指数大于 1。按照 3-3-2 节所述 Lagrange 定理，指数为 2，3，5，…等素数的子群都是最大子群。因此，图 8-17(a)，(c)，(d)，(e) 所示 $C1m1$，$Pba2$，$Ccc2$，$Cmm2$ 都是图 8-16 所示 $Cmm2$ 的最大子群。但 $P1m1$ 不是 $Cmm2$ 的最大子群，因为空间群 $C1m1$ [图 8-17(a)]，$Pmm2$，$Pbm2$ 都是空间群 $Cmm2$ 的指数为 2 的真子群，它们又都是空间群 $P1m1$ 的指数为 2 的母群。

任何空间群的子群的个数都是无穷多的，在空间群图表中不可能列出其全部子群。但如果我们有了关于每个空间群的最大子群的信息，则对于给定的空间群 **G**，其任何一个子群 $\boldsymbol{H}$ 都可以通过最大子群链 $\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}_0 \supset \boldsymbol{H}_1 \supset \boldsymbol{H}_2 \supset \cdots \supset \boldsymbol{H}_{r-1} \supset \boldsymbol{H}_r=\boldsymbol{H}$ 而获得。在这最大子群链中，$\boldsymbol{H}_j$ 是 $\boldsymbol{H}_{j-1}$ 的指数为 $[i_j]$ 的最大子群，$j=1, 2, \cdots, r$。在 **G** 与 $\boldsymbol{H}$ 之间可能有若干这样的链，例如从空间群 $Cmm2$ 到其子群 $P1m1(Pm)$ 有 3 个不同的最大子群链，从 $Cmm2$ 到 $P112(P2)$ 有 4 个最大子群链，见图 8-18，图中各空间群都采用取向关系确定的扩展 HM 符号，如 C^{mm2}_{ba2} 和 $C1^{m}_{a}1$ 括号内则是该空间群的标准简略 HM 符号。

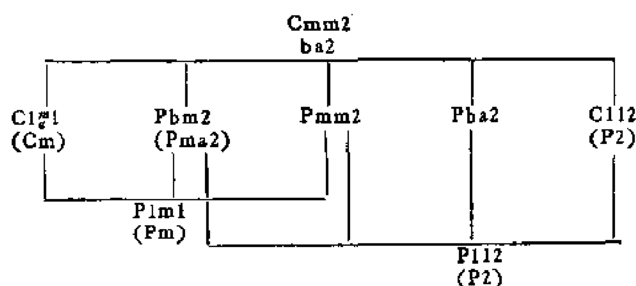


图 8-18 空间群 $Cmm2$ 到其子群 $P1m1$ 和 $P112$ 的最大子群链

空间群的子群可以分成三种类型：

(I) t 子群或同平移子群。母子群具有相同的平移群，但子群的点群阶数降低。如图 8-17(a) 所示 $C1m1$ 是 $Cmm2$ 的同平移子群，$C1m1$ 的点群 m 的阶 (2) 是 $Cmm2$ 的点群 $mm2$ 的阶 (4) 的一半。

(II) k 子群或同晶类子群。母群与子群的点群相同，即属于同一晶类，但母群中的

一部分平移在子群中失去了，或者说母群的点阵中的一部分阵点在子群中失去了.

k 子群又可分成三种情况:

(IIa) 母子群的惯用晶胞一样，但母群 $\boldsymbol{G}$ 的惯用晶胞是有心的，子群 $\boldsymbol{H}$ 失去了 $\boldsymbol{G}$ 的某个或全部有心平移，保留 $\boldsymbol{G}$ 的整数平移. 如图 8-17(c) 所示，空间群 $Pba2$ 较之 $Cmm2$，晶类相同，但失去了 C 心，故 $Pba2$ 是 $Cmm2$ 的 k 子群，且两者的惯用晶胞相同. 此外，$Pmm2$，$Pbm2$ 和 $Pma2$ 都是 $Cmm2$ 的惯用晶胞相同的 k 子群（同晶类子群）.

(IIb) $\boldsymbol{H}$ 的惯用晶胞比 $\boldsymbol{G}$ 大，但 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{G}$ 不同构.

3-3-6 节已介绍了群的同构的概念，两个同阶的群 $\boldsymbol{G}$ 与 $\boldsymbol{G}'$ 若有相同的乘法表，即 $\boldsymbol{G}$ 中的任一元 g_i 皆与 $\boldsymbol{G}'$ 中的某唯一的一个元 g'_i 对应，且 $\boldsymbol{G}$ 中两元的乘积 g_ig_j 与 $\boldsymbol{G}'$ 中的乘积 $g'_ig'_j$ 对应，则称群 $\boldsymbol{G}$ 与 $\boldsymbol{G}'$ 同构. 但空间群的同构的定义则更严格，要求群 $\boldsymbol{G}$ 与 $\boldsymbol{G}'$ 是同一种空间群或互相对映，才能说 $\boldsymbol{G}$ 与 $\boldsymbol{G}'$ 同构.

例如，图 8-17(d) 所示空间群 $Ccc2$ 的惯用晶胞是图 8-16 所示空间群 $Cmm2$ 的惯用晶胞的两倍 ($\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c}$)，而且两者同晶类 ($mm2$). 此外还有 $Cmc2_1(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$，$Imm2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$，$Iba2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$ 和 $Ima2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$ 等都是空间群 $Cmm2$ 的同晶类子群，但它们的惯用晶胞都比 $Cmm2$ 的大，而且与 $Cmm2$ 不同构.

(IIc) $\boldsymbol{H}$ 的惯用晶胞比 $\boldsymbol{G}$ 大，且 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{G}$ 同构.

图 8-17(e) 所示空间群 $Cmm2$ 较之图 8-16 所示空间群 $Cmm2$ 惯用晶胞大 ($\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$)，两者不但同晶类，而且正是具有同一种符号的同一类空间群（同构）. 此外，还有 $\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}$，或 $\boldsymbol{a}'=p\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}'=p\boldsymbol{b}$ 的空间群 $Cmm2$ 都是以 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 为基矢的空间群 $Cmm2$ 的同构子群，这里 p 可以是任意奇数.

(III) 空间群 $\boldsymbol{G}$ 与其子群 $\boldsymbol{H}$ 的平移群和点群都不相同. 子群既失去了一部分平移，还属于阶数较低的晶类.

显然第 (III) 类母子群关系讨论起来较为复杂. 幸好 Hermann 早在 1929 年就证明了一个定理. 按这个定理[1,9]，对于空间群 $\boldsymbol{G}$ 的每一个子群 $\boldsymbol{H}$，如果它们的平移群和点群都不相同，总存在着一个空间群 $\boldsymbol{M}$，$\boldsymbol{G}\supset\boldsymbol{M}\supset\boldsymbol{H}$，$\boldsymbol{M}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的同平移子群，且 $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{M}$ 的同晶类子群. 因此，空间群 $\boldsymbol{G}$ 的既不同平移又不同晶类的子群 $\boldsymbol{H}$ 不是最大子群，最大子群只可能是同平移子群或同晶类子群.

由于任意给定空间群 $\boldsymbol{G}$ 的点群 $\boldsymbol{P}$ 是有限群，而有限群的子群的个数是有限的，从而 $\boldsymbol{P}$ 的最大子群的个数也是有限的. 因此，空间群 $\boldsymbol{G}$ 只有个数有限的最大 t 子群. 例如空间群 $Cmm2$ 只有三个最大 t 子群，它们是 $C112(P2)$，$C1m1(Cm)$ 和 $Cm11(Cm)$.

对于一维、二维和三维空间群可以证明[1]，最大不同构 k 子群(同晶类子群) 的个数也是有限的. 例如空间群 $Cmm2$ 的最大不同构的 k 子群是: (IIa) 惯用晶胞相同者 $Pmm2$，$Pba2$，$Pbm2(Pma2)$，$Pma2$ 共四个；(IIb) 惯用晶胞比母群的要大的有 $Ccc2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$，$Cmc2_1(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$，$Ccm2_1(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$ $(Cmc2_1)$，$Imm2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$，$Iba2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$，$Ibm2$ $(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$ $(Ima2)$ 和 $Ima2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$ 共七种. 以上括号内的 $\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c}$ 表示子群的惯用晶胞基矢 $\boldsymbol{c}'$ 与母群的惯用晶胞基矢 $\boldsymbol{c}$ 的关系. 括号内的空间群符号是该空间群的标准的简略 HM 符号，括号前的符号则是与母群的取向关系一致的符号.

但是，上述 IIc 类最大同构子群的个数则是无限多的，详见 8-8-3 节.

8-8-3 空间群的同构子群

8-8-2 节中所述空间群 $\boldsymbol{G}$ 的第 I 类 t 子群和第 IIa 与 IIb 类 k 子群都是 $\boldsymbol{G}$ 的不同构子群，第 IIc 类 k 子群是同构子群．空间群 $\boldsymbol{G}$ 的最大不同构子群的个数是有限的，但最大同构子群的个数则是无限多的，这可举例说明如下：

观察图 8-17(e)，与图 8-16 所示基矢为 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的空间群 $Cmm2$ 相比，它保留了有心平移 $\boldsymbol{b}+(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，失去了有心平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$ 和 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2+2\boldsymbol{b}$，因而得基矢为 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c}$ 的指数为 3 的同构子群．事实上，如果保留有心平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2+n_2\boldsymbol{b}$，就可得到基矢为 $\boldsymbol{b}'=(2n_2+1)\boldsymbol{b}$ 的指数为 $(2n_2+1)$ 的同构子群．只要 $2n_2+1$ 是素数，它就是最大同构子群，显然其个数无限多．这里以及下文中的 n_1，n_2，n_3 都是正整数．此外，还可作出 $Cmm2$ 的基矢为 $\boldsymbol{a}'=(2n_1+1)\boldsymbol{a}$ 的同构子群，当 $2n_1+1$ 为素数时，它也是最大同构子群；还可作出基矢为 $\boldsymbol{c}'=n_3\boldsymbol{c}$ 的同构子群，当 n_3 为素数时它也是最大同构子群，其个数都是无限多．

每个空间群 $\boldsymbol{G}$ 的同构子群 $\boldsymbol{H}$ 的基矢 $\boldsymbol{a}'$，$\boldsymbol{b}'$，$\boldsymbol{c}'$ 与 $\boldsymbol{G}$ 的基矢 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 之间可能是什么关系，详见国际晶体学表 A 卷[1]第 13 节．

在国际晶体学表 A 卷[1] 中列出了每个空间群的最低指数的最大同构子群．以空间群 $Cmm2$ 为例，在所有 $\boldsymbol{a}'=(2n_1+1)\boldsymbol{a}$ 的指数为 $(2n_1+1)$ 且 $(2n_1+1)$ 为素数的最大同构子群中，只列出 $\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}$ 的那个指数最低(等于 3) 的最大同构子群．$Cmm2$ 的另两个指数最低的最大同构子群是指数为 3 的 $\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$ 的子群和指数为 2 的 $\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c}$ 的子群．

此外，空间群 $Cmm2$ 还可能有 $\boldsymbol{a}'=2n_1\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}'=2n_2\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}'=n_3\boldsymbol{c}$ 的同构子群，但它们不是最大同构子群．这是因为，比如说，就指数为 4 的 $\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c}$ 的同构子群 $Cmm2$ 而言，存在着下列最大子群链(但它是最大不同构子群链)：

$$Cmm2(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c})\supset Pmm2(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c})\supset Cmm2(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c})$$

必须指出，最大子群与最低指数是两个不同的概念．最大子群可以有很高的指数．按照 Lagrange 定理，指数为素数的子群总是最大子群而不论其指数有多么大，而某些指数很小，如上例中 $Cmm2$ 的指数为 4 的同构子群 $Cmm2(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b})$ 却不是最大子群．这方面还可举一例：

空间群 $P23$ 的最低指数的最大同构子群是指数为 27 的 $P23(\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}'=3\boldsymbol{c})$．实际上，$P23$ 还有个指数为 8 的同构子群 $P23(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$，但它却不是最大子群，因为可作出下列最大不同构子群链：

$$P23(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c})\supset[4]I23(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})\supset[2]P23(\boldsymbol{a}',\ \boldsymbol{b}',\ \boldsymbol{c}')$$

或

$$P23(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c})\supset[2]F23(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})\supset[4]P23(\boldsymbol{a}',\ \boldsymbol{b}',\ \boldsymbol{c}')$$

以上方括号内的数字表示子群的指数．

8-8-4 空间群图表所载关于母子群的信息

空间群图表通常在右页下半部分列举有关该空间群 $\boldsymbol{G}$ 的子群 $\boldsymbol{H}$ 和母群 $\boldsymbol{S}$ 的信息．在标题“最大不同构子群”(Maximal non-isomorphic subgroups) 之下分成三组列

举：I，同平移子群；IIa，同晶类子群，$\boldsymbol{G}$ 与 $\boldsymbol{H}$ 惯用晶胞一样；IIb，同晶类子群，子群 $\boldsymbol{H}$ 的惯用晶胞比群 $\boldsymbol{G}$ 的大．在第 I 和 IIa 组内列举 $\boldsymbol{G}$ 的所有最大子群 $\boldsymbol{H}$，包括下列信息：

例如：图 8-1 所示空间群 $Cmm2$ 的图表中有

I	[2]$C112(P2)$	(1; 2)+
	[2]$C1m1(Cm)$	(1; 3)+
	[2]$Cm11(Cm)$	(1; 4)+
IIa	[2]$Pmm2$	1; 2; 3; 4
	[2]$Pba2$	1; 2; (3; 4) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
	[2]$Pbm2(Pma2)$	1; 3; (2; 4) + $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$

其中方括号内的数字表示子群 $\boldsymbol{H}$ 在空间群 $\boldsymbol{G}$ 中的指数，随后是采用 $\boldsymbol{G}$ 的坐标系和放置时子群 $\boldsymbol{H}$ 的 Hermann-Mauguin 符号．这符号不一定是惯用符号，此时在其后的括号内给出子群 $\boldsymbol{H}$ 的标准的简略 HM 符号．最后一组数字是子群 $\boldsymbol{H}$ 中所保留的空间群 $\boldsymbol{G}$ 中的那一部分一般位置的编号，也就是 $\boldsymbol{H}$ 中保留的 $\boldsymbol{G}$ 的基本对称操作的编号．对于第 I 组子群，$\boldsymbol{H}$ 中保留 $\boldsymbol{G}$ 的全部平移(包括有心平移)，故上例中 $C1m1$ 内的"(1; 3)+"表示 $\boldsymbol{H}$ 中保留着 $\boldsymbol{G}$ 的第 (1)，(3) 号一般位置以及它们经 $\boldsymbol{G}$ 中全部有心平移后的位置，即 (1′)，(3′) 号一般位置，见图 8-17(a)，第 IIa 组中，$\boldsymbol{G}$ 的一些有心平移在 $\boldsymbol{H}$ 中未保留，此时 $Pba2$ 内的 1; 2; (3; 4)+ $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ 就表示 $\boldsymbol{H}$ 中保留第 (1)，(2) 号一般位置以及经 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ 平移后的第 (3)，(4) 号（即图 8-17(c) 中的第 (3′)，(4′) 号)一般位置．

例如：$\boldsymbol{G}$ 为 $P422(89)$

I [2]$P221(P222)$ 1; 2; 5; 6

$\boldsymbol{H}$ 的符号 $P221$ 中第一位数字 2 表示 $\boldsymbol{G}$ 中的 4 次轴在 $\boldsymbol{H}$ 中失去，仅剩下 2 次轴．子群 $\boldsymbol{H}$ 的符号 $P221$ 是对四方坐标系的符号，其中第 2 位的数字 2 代表两支沿 [100] 和 [010] 方向的 2 次轴，第三位数字 1 表示沿 [110] 和 [$\bar{1}$10] 方向无对称元素．这说明 $\boldsymbol{H}$ 是正交晶系，在正交坐标系中 $\boldsymbol{H}$ 的标准简略 HM 符号是 $P222$．

在 IIb 组中不列举 $\boldsymbol{G}$ 的全部最大子群，也不给出 $\boldsymbol{H}$ 中保留着的 $\boldsymbol{G}$ 的一般位置，仅在子群 $\boldsymbol{H}$ 的 HM 符号后括号内给出子群 $\boldsymbol{H}$ 的基矢 $\boldsymbol{a}'$, $\boldsymbol{b}'$, $\boldsymbol{c}'$ 与空间群 $\boldsymbol{G}$ 的基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 的关系．因此，可能在 IIb 组中的一个条目代表若干个子群 $\boldsymbol{H}$，它们的 HM 符号一样，且与 $\boldsymbol{G}$ 有一样的基矢关系，但它们分别保留 $\boldsymbol{G}$ 中的不同的一般位置．

例如：$\boldsymbol{G}$ 为 $Pmm2(25)$

IIb [2]$Pcc2(\boldsymbol{c}' = 2\boldsymbol{c})$; ⋯; [2]$Pbm2(\boldsymbol{b}' = 2\boldsymbol{b})(Pma2)$; ⋯

图 8-19(a) 表示空间群 $Pmm2$ 的一般位置和对称元素的配置．若令 $\boldsymbol{c}' = 2\boldsymbol{c}$ 保留第 (1)，(2) 号一般位置及 (3; 4)+ $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$（采用 $\boldsymbol{a}'$, $\boldsymbol{b}'$, $\boldsymbol{c}'$ 坐标系)这两位置，就

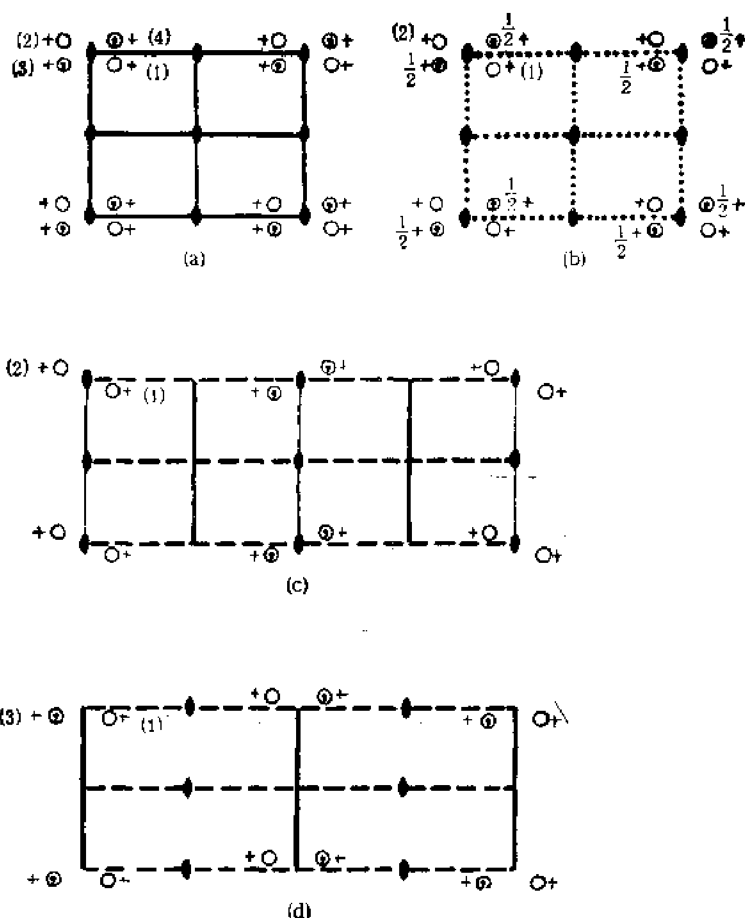


图 8-19 *Pmm*2 及其最大子群 *Pcc*2 和 *Pbm*2. (a) *Pmm*2; (b)[2]*Pcc*2 ($c'=2c$); (c) [2] *Pbm*2($b'=2b$) 保留 (1;2),(3; 4)+$\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$;(d) [2] *Pbm*2($b'=2b$) 保留 (1; 3), (2; 4)+$\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$

得到 *Pmm*2 的具有较大惯用晶胞的同晶类子群 *Pcc*2，见图 8-19(b).

若令 $\boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b}$，并保留 (1; 2); (3; 4)+ $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ 或保留 (1; 3); (2; 4)+ $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$，就分别得到图 8-19(c) 或 (d) 所示具有较大惯用晶胞的同晶类子群 *Pbm*2. 这两个子群的 HM 符号一样，且与 $G=Pmm2$ 有同样的基矢关系 ($\boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b}$)，但它们分别保留 G 中的不同的一般位置，即保留 G 中的不同的对称元素. 由图可见，这样的两个子群的惯用原点相对于 G 的位置也不同. 但它们在空间群图表中由 IIb 组内的同一条目 [2]*Pbm*2($\boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b}$) (*Pma*2) 代表，其中第二个括号内是这子群的标准 HM 简略符号.

在标题"最低指数的最大同构子群"(Maximal isomorphic subgroups of lowest index)之下列举了第 IIc 组子群 H, 即 H 的符号与 G 相同或是 G 的对映空间群. 各文字的含义与 IIb 组相同，每一条目也可对应于若干个同构子群. 如 8-8-3 节所述，空间群的最大同构子群的数目是无限多的，在 IIc 组内只列出其中指数最低的最大同构子群，如空间群 *P*23 的 IIc 组内只列出了 [27] *P*23($\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}'=3\boldsymbol{c}$)，它是 *P*23 的

最大同构子群中指数最低者，而其指数更低的同构子群 [8] $P23(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$ 由于不是最大子群而未列出。

若群 $\boldsymbol{H}$ 是群 $\boldsymbol{S}$ 的最大子群，则 $\boldsymbol{S}$ 叫 $\boldsymbol{H}$ 的最小母群。空间群的最小母群也可分成最小不同构母群和最小同构母群两大类。最小不同构母群也可分成第 I 组（同平移 t 母群）和第 II 组(同晶类 k 母群)。在标题"最小不同构母群"（Minimal non-isomorphic supergroups）之下，先在第 I 组内列出了与 $\boldsymbol{G}$ 同平移的最小母群 $\boldsymbol{S}$ 的标准 HM 符号及 $\boldsymbol{G}$ 在 $\boldsymbol{S}$ 中的指数，然后在第 II 组内列出了与 $\boldsymbol{G}$ 同晶类的最小母群 $\boldsymbol{S}$ 的标准 HM 符号，如果它们的惯用晶胞不一样，还在括号内列出了 $\boldsymbol{S}$ 的基矢 $\boldsymbol{a}',\ \boldsymbol{b}',\ \boldsymbol{c}'$ 与 $\boldsymbol{G}$ 的基矢 $\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}$ 之间的关系。第 II 组没有进一步细分成 IIa 与 IIb 两组。在这一标题之下只指出空间群 $\boldsymbol{G}$ 的第 I 组与第 II 组最小不同构母群 $\boldsymbol{S}$ 各是哪些.由于 $\boldsymbol{G}$ 是 $\boldsymbol{S}$ 的最大不同构子群，可在空间群 $\boldsymbol{S}$ 的图表中查到两者的详细关系。

例如，图 8-2(a) 所示空间群 $C2/c$ 的"最小不同构母群"第 I 组内列有 "$[2]Fddd$"，说明 $Fddd$ 是 $C2/c$ 的指数为 2 的最小不同构同平移母群。初看起来，两者的晶系、点阵都不同，难于理解两者的关系。查空间群 $Fddd$，见图 8-3，在其"最大不同构子群"第 I 组内列有

"$[2]F112/d(C2/c)$　　　　$(1;\ 2;\ 5;\ 6)+$
$[2]F12/d1(C2/c)$　　　　$(1;\ 3;\ 5;\ 7)+$
$[3]F2/d11(C2/c)$　　　　$(1;\ 4;\ 5;\ 8)+$"

可见保留空间群 $Fddd\left(\text{即 } F\dfrac{2}{d}\dfrac{2}{d}\dfrac{2}{d}\right)$ 中 [001] 方向上的 $\dfrac{2}{d}$，得其同平移子群 $F112/d$，再作基矢变换 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c},\ \boldsymbol{c}'=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，就得空间群 $C12/c1$。保留空间群 $F\dfrac{2}{d}\dfrac{2}{d}\dfrac{2}{d}$ 中 [010] 或 [100] 方向的 $\dfrac{2}{d}$ 也可得到类似的结果。

空间群图表中未列出最低指数的最小同构母群，因为它们可直接从 IIc 组子群中的数据求得。例如，由图 8-1 所示空间群 $\boldsymbol{G}=Cmm2$ 所列"最低指数的最大同构子群 IIc $[3]Cmm2(\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b})$; $[2]Cmm2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$" 立即可知 $Cmm2$ 的最低指数的最小同构母群 $\boldsymbol{S}$ 有两类，其基矢 $\boldsymbol{a}'',\ \boldsymbol{b}'',\ \boldsymbol{c}''$ 与 $\boldsymbol{G}$ 的基矢 $\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}$ 的关系也是已知的，它们可表示为：$[3]Cmm2(3\boldsymbol{a}''=\boldsymbol{a}$ 或 $3\boldsymbol{b}''=\boldsymbol{b})$; $[2]Cmm2(2\boldsymbol{c}''=\boldsymbol{c})$.

习　　题

1. 空间群 $P\bar{4}m2$, $P4_2m$, $P\bar{4}c2$, $P3m1$, $R3c$, $R\bar{3}c$, $P6_3/mmc$, $I23$, $I2_13$ 和 $Ia\bar{3}d$ 的点群各是什么？
2. 绘出空间群 $Cmm2$, $C12/c1$ 和 $Fddd$ 的无对称单元，并指出：由这些无对称单元出发怎样得到各空间群的整个单胞？
3. 空间群 $P6_3/mmc(194)$ 的无对称单元的方程为 $0\leqslant x\leqslant \frac{2}{3}$; $0\leqslant y\leqslant \frac{2}{3}$; $0\leqslant z\leqslant \frac{1}{4}$; $x\leqslant 2y$; $y\leqslant \min(1-x,2x)$，无对称单元的顶点为 $0,0,0$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$; $0,0,\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$. 试绘出此无对称单元并由它出发施以 $P6_3/mmc$ 的对称操作得到整个单胞。
4. (1) 写出空间群 $C12/c1$ 的八个基本对称操作的矩阵表示和 Seitz 符号 [Seitz 符号即形如 $(2_1[010]$,

$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\big)$ 的符号]，并在 $C12/c1$ 的对称元素配置图中依次标出对应于这些对称操作的对称元素；

(2) 这些对称操作把坐标为 x, y, z 的点各变换成何坐标？请在一般位置配置图中把这些点标出；

(3) 对空间群 $Cmm2$ 和 $Fddd$ 重复上述作业.

5.利用图 8-1 所示空间群 $Cmm2$ 的侧视图，

(1) 绘出空间群 $Bm2m$ 的对称元素和一般位置配置图；

(2) 给出 $Bm2m$ 的一般位置坐标和基本对称操作的矩阵表示；

(3) 给出 $Bm2m$ 的基本对称操作的 Seitz 符号和几何描述符号（后者即空间群图表在"对称操作"标题之下采用的符号)。

6.(1) 写出图 8-2(b) 所示空间群 $A12/n1$ 与 $C12/c1$ 两者的基矢变换矩阵；

(2) 利用 5-4-3 节关于坐标变换引起的对称操作矩阵变换的公式 (5-53)，求出空间群 $A12/n1$ 的对称操作的矩阵；

(3) 推导出 $A12/n1$ 的一般位置的坐标.

7.(1) 写出空间群 $Fddd$ 的生成操作的 Seitz 符号；

(2) 由 $Fddd$ 的生成操作推导出其基本对称操作；

(3) 由 $Fddd$ 的基本对称操作推导出它一个惯用单胞内的全部对称元素.

8.(1) 由 HM 符号 $C12/c1$ 判断这空间群有哪几种基本对称操作，写出其 Seitz 符号；

(2) 这些对称操作应满足什么乘法关系?

(3) 把坐标原点选在对称中心处，由这些对称操作之间的乘法关系确定它们的 Seitz 符号中的平移分量，并将其分解成位置分量和内禀分量两部分；

(4) 进而推导出空间群 $C12/c1$ 在一个惯用晶胞内的全部对称元素的配置图.

9.由空间群简略 HM 符号 $Pnma$ 推导出其基本对称操作和一个惯用晶胞内的全部对称元素.

10.求出下列对称操作作用到点 (x, y, z) 变换所得点的坐标:

(1) 先 c 滑移反映，滑移面为 $x, \frac{1}{4}, z$，紧接着沿 $\left[0, y, \frac{1}{4}\right]$ 轴 2_1 螺旋旋转；

(2) 先 n 滑移反映，滑移面为 $x, 0, z$，紧接着沿 $\left[\frac{1}{4}, 0, z\right]$ 轴 4_2 螺旋旋转.

若上述操作的次序颠倒，结果将如何?

11.找出得到下列变换的对称元素的种类和位置:

$$(x, y, z) \longrightarrow \left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z\right)$$

$$(x, y, z) \longrightarrow \left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z\right)$$

$$\left(\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-z\right) \longrightarrow \left(\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}+z\right)$$

$$\left(y-x, y, \frac{2}{3}-z\right) \longrightarrow \left(y-x, -x, \frac{1}{3}+z\right)$$

12.(1) 由空间群 $Fddd$ 当原点在 $\bar{1}$ 时的一般位置坐标求出其基本对称操作的 Seitz 符号；

(2) 由此出发，推导出 $Fddd$ 当原点在 222 时的对称操作的 Seitz 符号和一般位置的坐标.

13.对空间群 $Cmm2$、$C12/c1$ 和 $Fddd$ 讨论下列问题:

(1) 分析各种 Wyckoff 位置的点对称性，并指出各位置对称性符号中每一个点和每一位文字的含义；

(2) 某空间群的各特殊位置的对称群与该空间群有何关系? 与该空间群的点群有何关系?

(3) 由该空间群平均每个惯用晶胞内阵点数 n_c，空间群的点群的阶 h 以及某 Wyckoff 位置的对称性点群的阶 h_s，求每个初基胞内以及每个惯用晶胞内该空间群一般位置的多重性和该种 Wyckoff 位置的多重性。

14. 试推导出表 8-1，表 8-2 和表 8-4 所列各种情况下反射可能出现的条件.

15. 试证明，在六角晶系中，

(1) 平行于 $(\bar{1}100)$ 面的 c 滑移面使 $(h, h, -2h, l)$ 反射可能出现的条件为 $l = 2n$;

(2) 平行于 $(\bar{1}120)$ 面的 c 滑移面使 $(h, -h, 0, l)$ 反射可能出现的条件为 $l = 2n$.

16. 试证明采用菱面体坐标系的菱面体 Bravais 系空间群中平行于 $(\bar{1}10)$ 面、滑移量为 $c/2$ 的滑移面（空间群 $R3c$ 与 $R\bar{3}c$ 中的 c 滑移面）使 (hhl) 反射可能出现的条件为 $l=2n$. 滑移量为 $(a+b+c)/2$ 呢?

17. 试证明，在四方与立方晶系中平行于 (110) 面的 d 滑移面使 (hhl) 反射可能出现的条件为 $2h+l=4n$.

18. (1) 空间群 $Cmm2$ 的一般反射条件中哪些是整体反射条件? 哪些是晶带反射条件? 哪些是系列反射条件? 各来源于何种对称元素?

(2) 绘出 $Cmm2$ 的各种特殊 Wyckoff 位置的等效点配置图，说明各种特殊 Wyckoff 位置引起的附加的反射条件;

(3) 对空间群 $Fddd$ 重复上述作业.

19. 国际晶体学表 A 卷[1]所载空间群 $R3c$ 与 $R\bar{3}c$ 的图表中，当分别采用菱面体与六角两种坐标系时，各载有哪些类型的 hkl 反射可能出现的条件? 两者有何联系? 为什么?

20. 第 222 号空间群 $Pn3n(O_h^2)$ 的图表中给出了哪些类型的 hkl 反射可能出现的条件? 它们各是由何原因引起的?

21. 试求空间群 $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}c2$, $P3m1$, $R3c$, $R\bar{3}c$, $P6_3/mmc$, $I23$, $I2_13$ 和 $Ia\bar{3}d$ 的 Patterson 对称性.

22. 分别绘出空间群 $C12/c1$ 沿 [001], [100] 和 [010] 的投影结构的一般等效位置和对称元素的配置图.

23. 空间群 $C12/c1$ 有哪些最大不同构同平移子群? 它们与 $C12/c1$ 有何联系?

24. 空间群 $C12/c1$ 有哪些最大不同构同晶类且惯用晶胞不变的子群? 它们与 $C12/c1$ 有何联系?

25. 给出由 $C12/c1$ 到 $P2$ 和 $P1$ 的最大子群链.

26. 空间群 $Cmm2$ 的 IIb 组最大子群中列有 "[2] $Cmc2_1(c' = 2c)$".

(1) 说明这子群是 $Cmm2$ 的最大不同构同晶类子群，且两者的惯用晶胞不相同，并请指出两者的惯用晶胞的关系;

(2) 绘图说明子群 $Cmc2_1$ 中保留了 $Cmm2$ 的一般位置中的哪些点.

27. 空间群 $G = C12/c1$ 的 IIc 组子群(最低指数最大同构子群)中列有 "[3]$C12/c1(c' = 3c)(C2/c)$".

(1) 绘图说明子群 $H = C12/c1(c' = 3c)$ 中保留了 G 的一般位置中的那些点;

(2) 说明 H 是 G 的最低指数的最大同构子群。

28. 空间群 $Cmm2$ 的第 I 组母群(最小不同构同平移母群) 中列有 "[2]$P4mm$". 试绘图探讨这两空间群之间的联系.

29. 空间群 $Cmm2$ 的第 II 组母群 (最小不同构同晶类母群) 中列有 [2] $Fmm2$; [2]$Pmm2(2a' = a, 2b' = b)$. 试绘图探讨 $Fmm2$ 和 $Pmm2(2a' = a, 2b' = b)$ 两者分别与 $Cmm2$ 的联系.

参 考 文 献

[1] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry, D. Reidel, Dordrecht and Boston, 1983.

[2] M. J. Buerger. Elementary Crystallography, An Introduction to the Fundamental Geometric Features of Crystals, Rev. ed., The MIT Press, Massachusetts and London, 1978.
[3] 周公度著，晶体结构测定，科学出版社，1982 年.
[4] H. F. Franzen, Second-Order Phase Transitions and the Irreducible Representation of Space Groups, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
[5] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Clarendon, Oxford, 1972.
[6] D. McKie and C. McKie, Crystalline Solids, Nelsen, London, 1974.
[7] M. M. Woolfson, An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York and Melbourne, 1979. 中译本：X射线晶体学导论，科学出版社，1981 年.
[8] B. E. Warren, X-Ray Diffraction, Adison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969.
[9] H. Wondratschek and W. Jeitschko, *Acta Cryst.*, **A32**(1976), 664.

第九章　空间群与晶体结构

在人类对天然矿物晶体和人造晶体的长期观察与研究的基础上，俄国晶体学家 E. C. Фёдоров（费多洛夫）于 1890 年，德国数学家 Artur Schoenflies（熊夫利）于 1891 年，英国科学家 W. Barlow 于 1894 年互相独立地推导出了 230 个空间群．但在此后二十多年内，这一科研成果仅是纯理论的，既未受到实践的检验，也不知道能否在晶体的研究中实际应用．1912 年，德国物理学家 Laue（劳厄）和他的助手们用晶体对 X 射线衍射的实验不但证实了 X 射线的波动性，同时还证实了晶体的周期性．随后一些物理学家用 X 射线衍射的方法测定了某些简单晶体的结构．但他们在晶体结构测定的工作中没有运用空间群的理论．瑞士晶体学家 Paul Niggli 首先指出了 X 射线衍射在实验测定晶体的空间群中的应用．自此以后，晶体学家总是先测定晶体的空间群，再在空间群有关规律的指导下初步推测并最终检验该晶体的结构．这样，一方面，空间群理论在测定和认识晶体结构的工作中有着广泛的应用；另一方面，随后测定的大量的晶体结构也证实了空间群理论的正确性．

本章将从不同的角度讨论空间群与晶体结构的关系．首先以空间群作为一把钥匙来认识若干较简单的晶体结构，再学习如何从已知晶体结构辨认空间群；在简单介绍了空间群的实验测定方法之后举例说明空间群的规律在晶体结构测定工作中的应用；最后介绍几种较复杂的结构类型，如密堆结构、硅酸盐、切变结构等，并介绍查找已知晶体结构的方法．限于篇幅，本书不详细介绍未知结构实验测定的方法．关心未知结构实验测定的读者可参阅文献[1—4]．

§9-1　某些较简单晶体结构类型的介绍[5-7]

晶体由在空间规则地、周期性地重复排列的原子基团构成．因此，晶体结构可用点阵和点阵中每一阵点代表的原子基团两者描述．点阵描述晶体结构的周期性（平移对称性），总共有14种类型．每一阵点所代表的原子基团则比较复杂．它可以是一个原子，如面心立方点阵的 Cu 和体心立方点阵的 α-Fe；也可以是几个原子或离子，如：六角密堆的 Mg 中每一阵点代表两个 Mg 原子，它们位于 0，0，0 和 $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ 处；面心立方点阵的 NaCl 中每一阵点代表一个位于晶胞顶点或面心的氯离子 Cl^- 和相邻的一个位于晶胞棱边中点或体心的钠离子 Na^+；简单立方点阵的 CsCl 中每一阵点代表一个位于晶胞顶点的氯离子 Cl^- 和一个位于晶胞体心的铯离子 Cs^+．它可以是一个具有某种对称性的分子，也可以是由若干个同一种分子按一定的对称性组合而得．通过本章各例，读者将对晶体结构获得较清晰的概念．

上述 A1 型（Cu），A2 型（α-Fe）和六角密堆的 A3 型（Mg）这三种大多数金属元素常具有的晶体结构类型以及如 B1 型（NaCl）和 B2 型（CsCl）这样一些简单的

晶体结构已为一般读者所熟知，下面再介绍一些较简单的晶体结构类型。

9.1.1 萤石 (CaF_2) 型 (C1 型)结构

图 9-1(a) 和 (b) 分别表示氟化钙的晶体结构的透视图和投影图。 CaF_2 的空间群是 $Fm\bar{3}m(O_h^5)$， 即 $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$。图 9-2 列出了它的一部分 Wyckoff 位置。CaF_2 晶体中各种原子分别占据下列位置：

(a) (b) (c)

○F ● Ca

图 9-1 氟石型结构. (a) 透视图；(b) 投影图；(c) 部分对称元素

多重性	Wyckoff 字母	位置对称性	坐标 $(0,0,0)+\ \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+\ \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)+\ \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$
96	k	$..m$	$x,x,z\quad \bar{x},\bar{x},z\quad \bar{x},x,\bar{z}\quad x,\bar{x},\bar{z}\quad z,x,x\quad z,\bar{x},\bar{x}$
			$\bar{z},\bar{x},x\quad \bar{z},x,\bar{x}\quad x,z,x\quad \bar{x},z,\bar{x}\quad x,\bar{z},\bar{x}\quad \bar{x},\bar{z},x$
			$x,x,\bar{z}\quad \bar{x},\bar{x},\bar{z}\quad x,\bar{x},z\quad \bar{x},x,z\quad x,z,\bar{x}\quad \bar{x},z,x$
			$\bar{x},\bar{z},\bar{x}\quad x,\bar{z},x\quad z,x,\bar{x}\quad z,\bar{x},x\quad \bar{z},x,x\quad \bar{z},\bar{x},\bar{x}$
96	j	$m..$	$0,y,z\quad 0,\bar{y},z\quad 0,y,\bar{z}\quad 0,\bar{y},\bar{z}\quad z,0,y\quad z,0,\bar{y}$
			$\bar{z},0,y\quad \bar{z},0,\bar{y}\quad y,z,0\quad \bar{y},z,0\quad y,\bar{z},0\quad \bar{y},\bar{z},0$
			$y,0,\bar{z}\quad \bar{y},0,\bar{z}\quad y,0,z\quad \bar{y},0,z\quad 0,z,\bar{y}\quad 0,z,y$
			$0,\bar{z},\bar{y}\quad 0,\bar{z},y\quad z,y,0\quad z,\bar{y},0\quad \bar{z},y,0\quad \bar{z},\bar{y},0$
48	i	$m.m2$	$\frac{1}{2},y,y\quad \frac{1}{2},\bar{y},y\quad \frac{1}{2},y,\bar{y}\quad \frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}\quad y,\frac{1}{2},y\quad y,\frac{1}{2},\bar{y}$
			$\bar{y},\frac{1}{2},y\quad \bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}\quad y,y,\frac{1}{2}\quad \bar{y},y,\frac{1}{2}\quad y,\bar{y},\frac{1}{2}\quad \bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$
48	h	$m.m2$	$0,y,y\quad 0,\bar{y},y\quad 0,y,\bar{y}\quad 0,\bar{y},\bar{y}\quad y,0,y\quad y,0,\bar{y}$
			$\bar{y},0,y\quad \bar{y},0,\bar{y}\quad y,y,0\quad \bar{y},y,0\quad y,\bar{y},0\quad \bar{y},\bar{y},0$
48	g	$2.mm$	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}\quad \bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\quad \frac{1}{4},x,\frac{1}{4}\quad \frac{1}{4},\bar{x},\frac{3}{4}\quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},x\quad \frac{3}{4},\frac{1}{4},\bar{x}$
			$\frac{1}{4},x,\frac{3}{4}\quad \frac{3}{4},\bar{x},\frac{3}{4}\quad x,\frac{1}{4},\frac{3}{4}\quad \bar{x},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},\bar{x}\quad \frac{1}{4},\frac{3}{4},x$
32	f	$.3m$	$x,x,x\quad \bar{x},\bar{x},x\quad \bar{x},x,\bar{x}\quad x,\bar{x},\bar{x}$
			$x,x,\bar{x}\quad \bar{x},\bar{x},\bar{x}\quad x,\bar{x},x\quad \bar{x},x,x$
24	e	$4m.m$	$x,0,0\quad \bar{x},0,0\quad 0,x,0\quad 0,\bar{x},0\quad 0,0,x\quad 0,0,\bar{x}$
24	d	$m.mm$	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}\quad 0,\frac{3}{4},\frac{1}{4}\quad \frac{1}{4},0,\frac{1}{4}\quad \frac{1}{4},0,\frac{3}{4}\quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},0\quad \frac{3}{4},\frac{1}{4},0$
8	c	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\quad \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$
4	b	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	a	$m\bar{3}m$	$0,0,0$

图 9-2 空间群 $Fm\bar{3}m$ 的特殊等效位置

Ca　占据 4 (a)：0，0，0

F　占据 8 (c)：$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$

我们可以说每个阵点代表的原子基团由位于(0，0，0)的 Ca 原子与位于$\pm\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$的两个 F 原子组成．我们也可以说，每个阵点代表位于阵点的 Ca 原子以及位于以 Ca 原子为中心的立方体八个顶点的 F 原子的$\frac{1}{4}$(因为每个 F 原子分属于四个钙原子)．这样，围绕每个阵点的点对称性是 $m\bar{3}m$．图 9-1(c) 列举了 4 [001]，m[001]，$\bar{1}$，$\bar{3}$[111]，2[110] 和 m[110] 共六个对称元素．实际上氟石型（C1 型)结构还具有许多与这些对称元素等价的以及由它们派生出的对称元素，在图 9-1(c) 中未能将它们全部绘出．

9-1-2　金刚石型（A4 型)结构

图 9-3(a)，(b) 和 (c) 分别表示金刚石型结构的透视图、投影图及部分对称元素．金刚石是碳（C）的一种同素异构晶型．硅（Si）、锗（Ge）和灰锡都具有这种结构类型．空间群是 $Fd\bar{3}m(O_h^7)$，其 HM 完全符号是 $F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$．国际晶体学表 A 卷中关于空间群 $Fd\bar{3}m$ 的等效位置的数据见图 9-4．由空间群符号可知，点阵是面心立方，是非点式空间群，空间群的点群是 $m\bar{3}m(O_h)$．原子占据 $8a\left(0,0,0; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$位置，其位置对称性为 $\bar{4}3m$，低于空间群的点群的对称性．一般的，任意非点式空间群中都只存在低于该空间群的点群的对称性的特殊位置，没有等于其点群对称性的位置．

由该空间群的 HM 完全符号知道有平行于 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 轴的 4_1 螺旋轴，在图 9-3(c) 中标出了其中一支平行于 $\boldsymbol{c}$ 且通过点 $x=\frac{1}{2}$，$y=\frac{1}{4}$的 4_1 螺旋轴，绕此轴的 4_1 螺旋旋转使位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$处的原子变换到$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$处，等等．垂直于 4_1 螺旋轴的 d 滑移面位于 $z=\frac{1}{8}$ 与 $\frac{3}{8}$ 处．位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$处的原子经 $z=\frac{1}{8}$ 处的滑移面反映并平移 $\boldsymbol{w}_g=\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$之后变换成位于$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$处的原子；位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$处的原子经 $z=\frac{3}{8}$ 处的滑移面反映并平移$\left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0\right)$后变换成位于$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$处的原子，等等．金刚石型结构中没有原子位于对称中心处，因为 8 (a) 位置的点对称性 $\bar{4}3m$ 中不包含对称中心．但这空间群的完全符号中的 $\bar{3}$ 说明它有对称中心．观察空间群 $Fd\bar{3}m$ 的图表（图 9-4）可知，位置 16(c) $\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}; \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}\right)$和 16($d$) $\left(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{1}{8}; \frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}; \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}\right)$都处于对称中心，因为它们的位置对称性 $\bar{3}m$ 中包含有对称中心．试举二例说明金刚石型结构中的对称中心：位于$\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$处的倒反中心把位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$处的原子变换到(0，0，0)处，而位于$\left(\frac{5}{8},\right.$

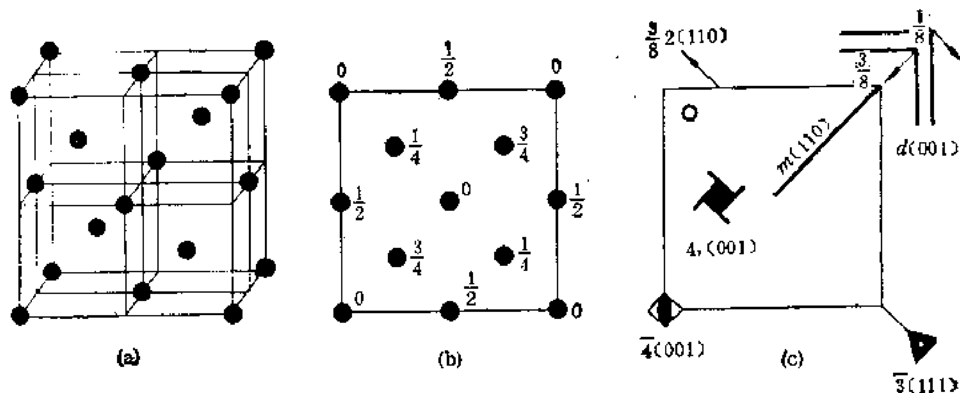


图 9-3 金刚石型结构. (a) 透视图; (b) 投影图; (c) 部分对称元素

多重性	Wyckoff 字母	位置对称性	坐标 (0,0,0)+ (0,½,½)+ (½,0,½)+ (½,½,0)+					
96	*h*	..2	⅛,y,ȳ+¼	⅞,ȳ+½,ȳ+¾	⅜,y+½,y+¾	⅝,ȳ,y+¼		
			ȳ+¼,⅛,y	ȳ+¾,⅞,ȳ+½	y+¾,⅜,y+½	y+¼,⅝,ȳ		
			y,ȳ+¼,⅛	ȳ+½,ȳ+¾,⅞	y+½,y+¾,⅜	ȳ,y+¼,⅝		
			⅛,ȳ+¼,y	⅜,y+¾,y+½	⅞,ȳ+¾,ȳ+½	⅝,y+¼,ȳ		
			y,⅛,ȳ+¼	y+½,⅜,y+¾	ȳ+½,⅞,ȳ+¾	ȳ,⅝,y+¼		
			ȳ+¼,y,⅛	y+¾,y+½,⅜	ȳ+¾,ȳ+½,⅞	y+¼,ȳ,⅝		
96	*g*	..m	x,x,z	x̄,x̄+½,z+½	x̄+½,x+½,z̄	x+½,x̄,z̄+½		
			z,x,x	z+½,x̄,x̄+½	z̄,x̄+½,x+½	z̄+½,x+½,x̄		
			x,z,x	x̄+½,z+½,x̄	x+½,z̄,x̄+½	x̄,z̄+½,x+½		
			x+¾,x+¼,z̄+¾	x̄+¼,x̄+¼,z̄+¼	x+¼,x̄+¾,z+¾	x̄+¾,x+¾,z+¼		
			x+¾,z+¼,x̄+¾	x̄+¾,z+¾,x+¼	x̄+¼,z̄+¼,x̄+¼	x+¼,z̄+¾,x+¾		
			z+¾,x+¼,x̄+¾	z+¼,x̄+¼,x+¾	z̄+¼,x+¾,x+¼	z̄+¾,x̄+¼,x̄+¼		
48	*f*	2.mm	x,0,0	x̄,½,½	0,x,0	½,x̄,½	0,0,x	½,½,x̄
			¾,x+¼,¾	¼,x̄+¼,¼	x+¾,¼,¾	x̄+¾,¾,¼	¾,¼,x̄+¾	¼,¾,x+¾
32	*e*	.3m	x,x,x	x̄,x̄+½,x+½				
			x̄+½,x+½,x̄	x+½,x̄,x̄+½				
			x+¾,x+¼,x̄+¾	x̄+¼,x̄+¼,x̄+¼				
			x+¼,x̄+¾,x+¾	x̄+¾,x+¾,x+¼				
16	*d*	.3m	⅝,⅝,⅝	⅜,⅞,⅛	⅞,⅛,⅜	⅛,⅜,⅞		
16	*c*	.3m	⅛,⅛,⅛	⅞,⅜,⅝	⅜,⅝,⅞	⅝,⅞,⅜		
8	*b*	43m	½,½,½	¾,¾,¾				
8	*a*	43m	0,0,0	¼,¼,¼				

图 9-4 空间群 $Fd3m$ 的特殊等效位置

$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}\Big)$ 处的对称中心则把它变换到(1,1,1)处,等等. 最后,请读者自己观察体对角线上的 3 次旋转轴,平行于⟨110⟩方向的 2 次旋转轴以及垂直于⟨110⟩方向的镜面.

也可以这样描述金刚石型结构: 它的空间群是 $Fd\bar{3}m$, 是面心立方点阵, 每个阵点代表位于(0,0,0)和$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 处的两个原子. 有时,人们希望坐标原点位于对称中心而不位于对称性为 $\bar{4}3m$ 的位置, 国际表中关于空间群 $Fd\bar{3}m$ 的下一页正就是这样选的原点. 此时具有 $\bar{4}3m$ 对称性的 8 (a) 位置的坐标是 $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$; $\frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$, 而具有 $\bar{3}m$

对称性的 1 6 (c) 位置的坐标则是 0,0,0；等等.

9-1-3 闪锌矿 (ZnS) 型 ($B3$ 型)结构

图 9-5(a),(b) 和 (c) 分别示砷化镓 (GaAs) 和闪锌矿结构的 ZnS 的结构的透视图、投影图和部分对称元素. 闪锌矿结构与金刚石结构和氟石结构之间有某些联系. 金刚石结构中的一半原子(比如说位于 0，0，0 处的原子)换成 Zn，另一半原子(位于 $\frac{1}{4}$，$\frac{1}{4}$，$\frac{1}{4}$ 处的原子)换成 S，即得闪锌矿. 但既然这两个位置被不同种类的原子占据，就再也没有对称中心、4_1螺旋轴和与它垂直的 d 滑移面了. 另一方面，如果把氟石中的 Ca 换成 Zn，一半的 F 换成 S，也就变成了闪锌矿结构. 这么一来，也就失去了 $4\langle 001\rangle$，$m\langle 001\rangle$，$2\langle 110\rangle$ 和 $\bar{1}$ 等对称元素. 闪锌矿的空间群 $F\bar{4}3m$ 的等效位置见图 9-6. 由空间群符号 $F\bar{4}3m$ 知道它是点式空间群，其点群为 $\bar{4}3m$，其阶数为 $Fd\bar{3}m$ 和 $Fm\bar{3}m$ 的点

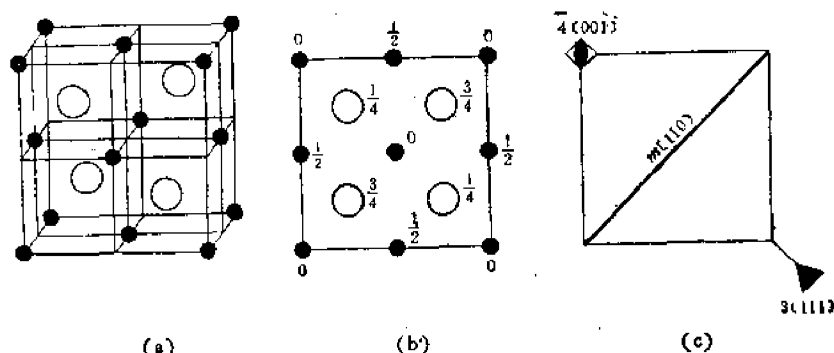


图 9-5 闪锌矿结构. (a) 透视图; (b) 投影图; (c) 部分对称元素

多重性	Wyckoff 字母	位置对称性	坐标 $(0,0,0)+$ $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})+$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$
96	i	1	(1) x,y,z (2) $\bar{x},\bar{y},z$ (3) $\bar{x},y,\bar{z}$ (4) $x,\bar{y},\bar{z}$
			(5) z,x,y (6) $z,\bar{x},\bar{y}$ (7) $\bar{z},\bar{x},y$ (8) $\bar{z},x,\bar{y}$
			(9) y,z,x (10) $\bar{y},z,\bar{x}$ (11) $y,\bar{z},\bar{x}$ (12) $\bar{y},\bar{z},x$
			(13) y,x,z (14) $\bar{y},\bar{x},z$ (15) $y,\bar{x},\bar{z}$ (16) $\bar{y},x,\bar{z}$
			(17) x,z,y (18) $\bar{x},z,\bar{y}$ (19) $\bar{x},\bar{z},y$ (20) $x,\bar{z},\bar{y}$
			(21) z,y,x (22) $z,\bar{y},\bar{x}$ (23) $\bar{z},y,\bar{x}$ (24) $\bar{z},\bar{y},x$
48	h	$..m$	x,x,z $\bar{x},\bar{x},z$ $\bar{x},x,\bar{z}$ $x,\bar{x},\bar{z}$ z,x,x $z,\bar{x},\bar{x}$
			$\bar{z},\bar{x},x$ $\bar{z},x,\bar{x}$ x,z,x $\bar{x},z,\bar{x}$ $x,\bar{z},\bar{x}$ $\bar{x},\bar{z},x$
24	g	$2.mm$	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ $\bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},x,\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},\bar{x},\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},x$ $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\bar{x}$
24	f	$2.mm$	$x,0,0$ $\bar{x},0,0$ $0,x,0$ $0,\bar{x},0$ $0,0,x$ $0,0,\bar{x}$
16	e	$.3m$	x,x,x $\bar{x},\bar{x},x$ $\bar{x},x,\bar{x}$ $x,\bar{x},\bar{x}$
4	d	$\bar{4}3m$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$
4	c	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$
4	b	$43m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	a	$43m$	$0,0,0$

图 9-6 空间群 $F\bar{4}3m$ 的等效位置

群的阶数之半,也就是说，$F\bar{4}3m$ 的基本对称操作的个数是 $Fd\bar{3}m$ 和 $Fm\bar{3}m$ 的一半. 由此可见,当两者惯用晶胞一样时,空间群 $F\bar{4}3m(T_d^2)$ 是 $Fd\bar{3}m(O_h^7)$ 的一个指数为 2 的子

群，$F\bar{4}3m$ 比 $Fd\bar{3}m$ 少了一个对称中心. 同理，$F\bar{4}3m$ 也是 $Fm\bar{3}m$ 的一个指数为 2 的子群，少了一个位于(0,0,0)处的对称中心.

硫化锌 (ZnS) 除结晶成 B3 型的面心立方的闪锌矿结构外，还可以结晶成 B4 型的六角晶系的纤锌矿结构. 纤锌矿结构的空间群是 $P6_3mc$ (C_{6v}^4). 每个晶胞含两个 ZnS 分子，Zn 与 S 都占据 2(b) 位置 (0,0,z) 和 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+z\right)$, $z_{Zn}=0$, $z_S \cong \frac{3}{8}$. 单考虑 Zn 或 S，都分别显示堆垛顺序为 $ABAB$ 的六角密堆结构（见 9-5-1 节），但 Zn 位于 S 构成的四面体间隙内.

除 ZnS 外，许多碘化物、硫化物、硒化物、碲化物、氮化物、磷化物和砷化物都可结晶成闪锌矿或纤锌矿结构，或由它们演变而得的结构，详见参考文献[7].

§9-2 从已知晶体结构辨认其空间群[5-7]

已知用图、原子模型或一组坐标给出的晶体结构后，如何辨认出该结构属于什么空间群是晶体学家很熟悉的问题，因为在晶体结构测定工作的某一阶段必须考虑这一问题. 这一问题对其它固体科学工作者也可能重要. 例如，在固体相变的研究领域中，人们想知道某种结构的相可能变成哪些结构的相. 又如，若某一实验事实与该晶体的已发表的结构矛盾，倾向于某另一结构，此时需辨认这新结构的空间群，以便检验它是否与过去所有的一切实验结果吻合.

辨认某晶体结构的空间群的步骤如下：

(1) 由点阵参数初步判断晶系. 这时要估计到可能的实验误差，如 $\alpha=90.1°$, $\gamma=89.9°$ 可能意味着 $\alpha=\gamma=90°$ (单斜晶系)，但也可能是三斜晶系.

(2) 查看晶胞是否有心以判断点阵类型.

(3) 找对称元素. 根据对称元素才能准确判断晶系.

以下举两个典型例子. 一是有机物蒽，它和许多芳香族有机化合物具有同一种空间群. 第二个例子是钙钛矿，它有好几种具有不同空间群的结构类型.

9-2-1 蒽的结构

蒽的分子式是 $C_{14}H_{10}$，是一种芳香族有机化合物. 图 9-7 表示单个蒽分子，由三个并排连在一起的由六个碳原子组成的环构成. X 射线衍射测定的蒽晶体的结构示于图 9-8. 图中绘出了在晶胞内的几个蒽分子(未绘出氢原子). 我们首先注意到晶胞轴不是正交的，点阵参数是 $a=8.561$ Å, $b=6.036$ Å, $c=11.153$ Å, $\beta=120°42'$, $\alpha=\gamma=90°$. 点阵参数说明晶系很可能是单斜的(唯一性轴 b). 由图 9-8 还可注意到，相对于位于晶胞原点的分子，没有其它分子是由它有心平移而得，可见图 9-8 绘出的是简单单斜点阵的晶胞. 当然，考虑到实验误差，也许 α 与 γ 角并不严格等于 90°，可能是三斜晶系.

现在考虑对称元素. 由图 9-7 可知，蒽分子是扁平的，具有对称中心. 图 9-8 表明蒽晶体也有对称中心位于晶胞顶点、棱边中点、侧面中心和体心处. 查看附录 7 可知，简单单斜点阵具有对称中心的空间群只可能是下列四者之一：$P2/m$, $P2_1/m$, $P2/c$ 或 $P2_1/c$.

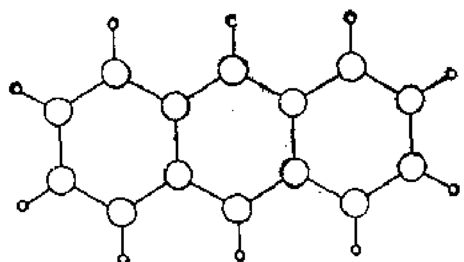


图 9-7　单个蒽分子大圆代表 C，小圆代表 H

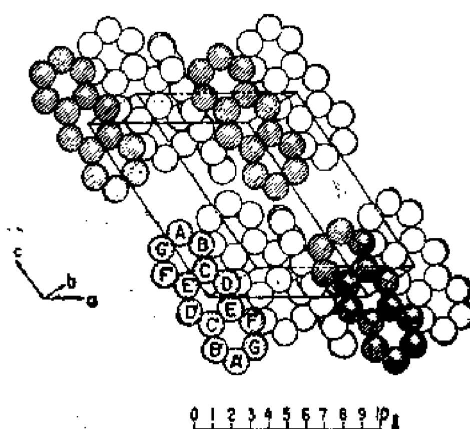


图 9-8　蒽晶体一个单胞的透视图

为唯一确定空间群，只需核对蒽晶体是有 2 次轴还是 2_1 螺旋轴，是有镜面还是有滑移面．如果蒽晶体既没有 2 次轴，也没有 2_1 螺旋轴，就可以肯定它不是单斜晶系．即使 $\alpha = \gamma = 90°$，也可判断它是三斜空间群 $P\bar{1}$．

由图 9-8 可见，每个蒽晶体的晶胞含有两个蒽分子，其中之一的中心位于晶胞原点，另一个位于 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$处．唯一性轴为 $\boldsymbol{b}$ 的单斜晶系中的轴 2 或 2_1 应平行于 $\boldsymbol{b}$ 且将这两个分子互相联系着．显然这两个分子不能由平行于 $\boldsymbol{b}$ 的轴 2 互相联系着，因为它们沿 $\boldsymbol{b}$ 方向有一平移量 $\boldsymbol{b}/2$．仔细观察可发现，它们是由位于 $\frac{1}{2}, y, 0$ 的 2_1 螺旋轴联系着．再观察垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的对称面．显然这两个分子不能由镜面联系着，因为它们在垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的平面内互相有个 $\boldsymbol{a}/2$ 的平移．仔细观察可知蒽晶体有位于 $x, \frac{1}{4}, z$ 的垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的 a 滑移面．因此，蒽晶体的空间群是 $P2_1/a$，若把 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 轴交换，它就变成了标准的 HM 符号 $P2_1/c$ (C_{2h}^5)．

空间群 $P2_1/c$ 示于图 7-4，其点群的阶 $h=4$，因而每个初基单胞内的一般 Wyckoff 位置的多重性也是 4．但蒽晶体的每个初基单胞内只有两个蒽分子，这就要求空间群 $P2_1/c$ 的四个基本操作中的一半的操作(包括全同操作在内)作用到蒽分子上把它变换成它自己．换句话说，蒽分子必须具有下列三种对称性之一：对称中心，2_1 螺旋轴或滑移面．果然，蒽分子具有对称中心．

一般说来，若每个单胞内的分子数M少于每个单胞内的阵点数 n_c 与空间群的点群的阶 h 的乘积：$M < n_c h$，则该分子必须具有一定的对称性，其对称操作(包括全同操作)的个数为 $n_c h/M$；若 $M = n_c h$，则该分子可以毫无对称性(当然也可能具有某种对称性)．如果晶体由有限分子组成，这样的分子不可能具有螺旋轴或滑移面，则这样的有限分子必须处于空间群的一般或某种特殊 Wyckoff 位置．按式(8-14)，这 Wyckoff 位置的对称群(点群) S 的阶 $h_s = n_c h/M$．$h_s > 1$ 时为特殊 Wyckoff 位置，该分子必须具有位置对称群(点群) S 所描述的对称性；$h_s = 1$ 时为一般 Wyckoff 位置，该分子可以没有对称性(当然也可以具有某种对称性)．

$P2_1/c(C_{2h}^5)$ 是对有机晶体非常重要的空间群，萘、吩嗪、四氰基醌（TCNQ）和许多其它有机晶体都具有这空间群．其原因可能与扁平的各向异性分子的堆垛有关：空间群 $P2_1/c$ 要求分子如人字形堆垛，这种堆垛是这种类型分子的最密集的堆垛．

9-2-2 钙钛矿型结构

钙钛矿型结构是分子式为 ABX_3（A 与 B 是阳离子，X 是阴离子）的无机物的结构．$BaTiO_3$，$SrTiO_3$ 和 $CaTiO_3$ 是钙钛矿型结构的典型例子，其中钛酸钡（$BaTiO_3$）与钛酸锶（$SrTiO_3$）都是典型的位移型铁电体．图 9-9 示理想的钙钛矿的晶体结构，现以 $BaTiO_3$ 为例说明如下．钛离子 Ti^{4+} 的半径较小（0.64 Å），钡离子 Ba^{2+} 的半径（1.43 Å）和

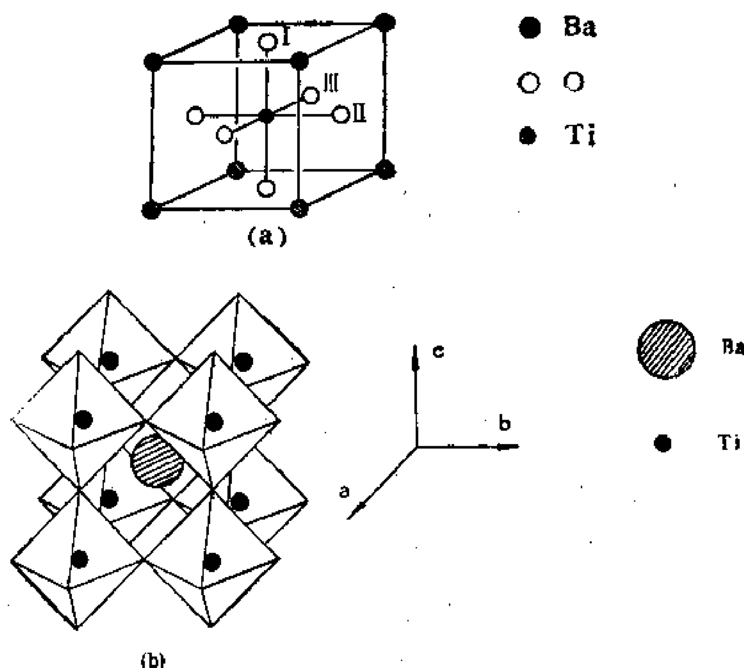


图 9-9 理想的钙钛矿型结构．(a) 原子位置；(b) 阳离子与氧八面体的关系

氧离子 O^{2-} 的半径（1.32 Å）则较大．Ti^{4+} 居于六个 O^{2-} 构成的正八面体的间隙的中心处．两个氧八面体的顶角相连共一个氧离子，因此，每个 TiO_6 八面体的化学式实际是 TiO_3^{2-}．八个这样的八面体相连产生了一个较大的空隙，其中是半径较大的钡离子 Ba^{2+}，见图 9-9(b)．图 9-9(a) 是这种钙钛矿结构的另一种示意图，晶胞原点选在 Ba^{2+} 离子处，显然有

$$a=b=c,\quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

阳离子 A(Ba^{2+}) 位于 $(0,0,0)$

阳离子 B(Ti^{4+}) 位于 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

阴离子 X(O^{2-}) 位于 $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$

点阵参数说明很可能是立方晶系，晶胞是初基原胞（简单立方点阵）．某几种对称元素是很显然的：在阳离子或阴离子的位置是对称中心；垂直于〈100〉方向有镜面，例如垂直于 $\boldsymbol{b}$

多重性	Wyckoff 字母	位置对称性	坐标					
48	n	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}$	(4) $x,\bar{y},\bar{z}$		
			(5) z,x,y	(6) $z,\bar{x},\bar{y}$	(7) $\bar{z},\bar{x},y$	(8) $\bar{z},x,\bar{y}$		
			(9) y,z,x	(10) $\bar{y},z,\bar{x}$	(11) $y,\bar{z},\bar{x}$	(12) $\bar{y},\bar{z},x$		
			(13) $y,x,\bar{z}$	(14) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$	(15) $y,\bar{x},z$	(16) $\bar{y},x,z$		
			(17) $x,z,\bar{y}$	(18) $\bar{x},z,y$	(19) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$	(20) $x,\bar{z},y$		
			(21) $z,y,\bar{x}$	(22) $z,\bar{y},x$	(23) $\bar{z},y,x$	(24) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$		
			(25) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(26) $x,y,\bar{z}$	(27) $x,\bar{y},z$	(28) $\bar{x},y,z$		
			(29) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$	(30) $\bar{z},x,y$	(31) $z,x,\bar{y}$	(32) $z,\bar{x},y$		
			(33) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$	(34) $y,\bar{z},x$	(35) $\bar{y},z,x$	(36) $y,z,\bar{x}$		
			(37) $\bar{y},\bar{x},z$	(38) y,x,z	(39) $\bar{y},x,\bar{z}$	(40) $y,\bar{x},\bar{z}$		
			(41) $\bar{x},\bar{z},y$	(42) $x,\bar{z},\bar{y}$	(43) x,z,y	(44) $\bar{x},z,\bar{y}$		
			(45) $\bar{z},\bar{y},x$	(46) $\bar{z},y,\bar{x}$	(47) $z,\bar{y},\bar{x}$	(48) z,y,x		
24	m	..m	x,x,z	$\bar{x},\bar{x},z$	$\bar{x},x,\bar{z}$	$x,\bar{x},\bar{z}$	z,x,x	$z,\bar{x},\bar{x}$
			$\bar{z},\bar{x},x$	$\bar{z},x,\bar{x}$	x,z,x	$\bar{x},z,\bar{x}$	$x,\bar{z},\bar{x}$	$\bar{x},\bar{z},x$
			$x,x,\bar{z}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{z}$	$x,\bar{x},z$	$\bar{x},x,z$	$x,z,\bar{x}$	$\bar{x},z,x$
			$\bar{x},\bar{z},\bar{x}$	$x,\bar{z},x$	$z,x,\bar{x}$	$z,\bar{x},x$	$\bar{z},x,x$	$\bar{z},\bar{x},\bar{x}$
24	l	m..	$\frac{1}{2},y,z$	$\frac{1}{2},\bar{y},z$	$\frac{1}{2},y,\bar{z}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z}$	$z,\frac{1}{2},y$	$z,\frac{1}{2},\bar{y}$
			$\bar{z},\frac{1}{2},y$	$\bar{z},\frac{1}{2},\bar{y}$	$y,z,\frac{1}{2}$	$\bar{y},z,\frac{1}{2}$	$y,\bar{z},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{z},\frac{1}{2}$
			$y,\frac{1}{2},\bar{z}$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{z}$	$y,\frac{1}{2},z$	$\bar{y},\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},z,\bar{y}$	$\frac{1}{2},z,y$
			$\frac{1}{2},\bar{z},\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{z},y$	$z,y,\frac{1}{2}$	$z,\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{z},y,\frac{1}{2}$	$\bar{z},\bar{y},\frac{1}{2}$
24	k	m..	$0,y,z$	$0,\bar{y},z$	$0,y,\bar{z}$	$0,\bar{y},\bar{z}$	$z,0,y$	$z,0,\bar{y}$
			$\bar{z},0,y$	$\bar{z},0,\bar{y}$	$y,z,0$	$\bar{y},z,0$	$y,\bar{z},0$	$\bar{y},\bar{z},0$
			$y,0,\bar{z}$	$\bar{y},0,\bar{z}$	$y,0,z$	$\bar{y},0,z$	$0,z,\bar{y}$	$0,z,y$
			$0,\bar{z},\bar{y}$	$0,\bar{z},y$	$z,y,0$	$z,\bar{y},0$	$\bar{z},y,0$	$\bar{z},\bar{y},0$
12	j	$m.m2$	$\frac{1}{2},y,y$	$\frac{1}{2},\bar{y},y$	$\frac{1}{2},y,\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$	$y,\frac{1}{2},y$	$y,\frac{1}{2},\bar{y}$
			$\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	$y,y,\frac{1}{2}$	$\bar{y},y,\frac{1}{2}$	$y,\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$
12	i	$m.m2$	$0,y,y$	$0,\bar{y},y$	$0,y,\bar{y}$	$0,\bar{y},\bar{y}$	$y,0,y$	$y,0,\bar{y}$
			$\bar{y},0,y$	$\bar{y},0,\bar{y}$	$y,y,0$	$\bar{y},y,0$	$y,\bar{y},0$	$\bar{y},\bar{y},0$
12	h	$mm2$..	$x,\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$	$0,x,\frac{1}{2}$	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,x$	$\frac{1}{2},0,\bar{x}$
			$\frac{1}{2},x,0$	$\frac{1}{2},\bar{x},0$	$x,0,\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\bar{x}$	$0,\frac{1}{2},x$
8	g	.$3m$	x,x,x	$\bar{x},\bar{x},x$	$\bar{x},x,\bar{x}$	$x,\bar{x},\bar{x}$		
			$x,x,\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$	$x,\bar{x},x$	$\bar{x},x,x$		
6	f	$4m.m$	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$
6	e	$4m.m$	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	$0,0,x$	$0,0,\bar{x}$
3	d	$4/mm.m$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$0,0,\frac{1}{2}$			
3	c	$4/mm.m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			
1	b	$m3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$					
1	a	$m3m$	$0,0,0$					

图 9-10　空间群 $Pm3m$ 的等效位置

且通过(0,0,0)与$\left(0,\frac{1}{2},0\right)$的镜面;沿〈111〉方向(即垂直于八面体的各正三角形表面)的 3 次旋转轴;垂直于〈110〉方向的镜面. 这些就说明空间群是 $Pm\bar{3}m(O_h^1)$. 一旦知道了空间群是 $Pm\bar{3}m$, 就可肯定必然还有一些其它的对称元素, 如沿立方晶胞面对角线〈110〉方向的 2 次轴和沿立方晶胞轴〈100〉方向的 4 次旋转轴. 查看 $Pm\bar{3}m$ 的 Wyckoff 位置(图 9-10), 可知钙钛矿的所有离子都位于特殊位置: A离子在 1(a) 位置, B离子在 1(b) 位置, X离子在 3(c) 位置. 当然也可把坐标原点取在阳离子B处, 此时B离子

占据 1(*a*) 位置，A离子占据 1(*b*) 位置，X离子占据 3(*d*) 位置．显然这两种取原点的方法所得结果是等价的．

钙钛矿型的晶体有一非常重要的特性：它有好几种同素异型结构，晶体可在这几种结构间发生相变．这些结构类型都仅对理想的钙钛矿结构略有偏离，其变化主要有以下三种情况：

(1) 两种阳性离子或平行或反平行地由其中心移位．

(2) 阴性离子八面体绕不同的轴倾转．

(3) 以上两效应同时发生．

关于这类问题的详细讨论见 §10-3．

已经发现五十多种氧化物与氟化物具有钙钛矿类型的结构，其中一部分列于表 9-1．当然，表 9-1 中所列化合物不一定都具有理想的钙钛矿结构．

表 9-1　某些钙钛矿结构的化合物

$NaNbO_3$	$CaTiO_3$	$CaSnO_3$	$BaPrO_3$	$YAlO_3$	$KMgF_3$
$KNbO_3$	$SrTiO_3$	$SrSnO_3$	$SrHfO_3$	$LaAlO_3$	$PbMgF_3$
$NaWO_3$	$BaTiO_3$	$BaSnO_3$	$BaHfO_3$	$LaCrO_3$	$KNiF_3$
	$CdTiO_3$	$CaCeO_3$	$BaThO_3$	$LaMnO_3$	$KZnF_3$
	$PbTiO_3$	$SrCeO_3$		$LaFeO_3$	
	$CaZrO_3$	$BaCeO_3$			
	$SrZrO_3$	$CdCeO_3$			
	$BaZrO_3$	$PbCeO_3$			
	$PbZrO_3$				

观察图 9-9(a) 可知，从几何角度来说，钙钛矿结构可看作是大的阴离子 (X) 与大的阳离子 (A) 构成的密堆结构，小的阳离子 B 则位于某些八面体间隙内．因此，钙钛矿结构要求 A 离子(例如表 9-1 中的 K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} 等) 的半径较大，约为 1.0—1.4 Å，与氧或氟离子差不多，而 B 离子则应较小，约为 0.45—0.75 Å．钙钛矿结构对 A 与 B 离子的化学价的要求并不很严格．对氧化物，只要求它们的总价数为 6，以保持整个结构的电中性．例如，表 9-1 所列氧化物中的阳离子的价数可以是 1 与 5，2 与 4，以及 3 与 3．钙钛矿结构中 A 离子或 B 离子的位置甚至可被几种离子占据，例如 $(K_{0.5}La_{0.5})TiO_3$，$Sr(Ga_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 和 $(Ba_{0.5}K_{0.5})(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 都是钙钛矿型结构．

钙钛矿结构中的某些 A 位置可以是空的．例如，钠钨青铜的理想成分是 $NaWO_3$，具有钙钛矿结构．但钠钨青铜的成分和颜色可以变化很大，其分子式最好是写成 Na_xWO_3 $(1 \geqslant x \geqslant 0)$，其颜色可从金黄色 $(x \cong 0.9)$ 变成红色 $(x \cong 0.6)$．当 $x < 1$ 时，为了维持电中性，对应于每个空着的(缺 Na^+ 的) A 位置，就有一个钨离子由五价变成六价，这种化学价的变化就导致颜色的改变，但却保持钙钛矿型结构不变．若钠钨青铜的成分进一步改变成 $Na_{0.3}WO_3$，颜色就变成深紫色，也不再保持钙钛矿型结构．

在此顺便介绍 ReO_3 型结构．把钙钛矿型结构中的位于 8 个 BX_6 八面体之间的大间隙内的大 A 离子去掉，就得到 ReO_3 的结构．换句话说，ReO_3 结构的基本单元是 ReO_6 八面体．把这些八面体共顶地连接成立方结构，就得到 ReO_3．在 §9-7 中将以 ReO_3 型结构为基础介绍更复杂的氧化物的结构．

§ 9-3 空间群的实验测定[1-4,8,9]

实验测定未知结构晶体的空间群通常分成下列四个步骤：

(1) 测定晶系.

(2) 测定点阵类型.

(3) 测定点群.

(4) 测定空间群的衍射符号.

其中测定晶系多采用X射线衍射方法．用X射线衍射方法也不难测定晶胞参数并据此计算出晶胞体积 V_c. 由实验测得的晶体的密度 ρ，晶胞体积 V_c，分子量M和 Avogadro (阿伏加德罗)常数 N，可以计算出每个晶胞内分子的个数 Z：

$$Z = \rho N V_c / M \tag{9-1}$$

在 §9-4 中会看到，每个晶胞内分子的个数Z对于测定晶体结构是个很重要的参数.

根据表 8-2，测出晶体一般反射系统消光的规律，很容易判断该晶体的点阵类型.

关于点群的实验测定方法，§4-5和 §6-4 已作了简要介绍．由表 6-4 可见，用常规的方法往往不能唯一地确定某未知晶体的点群．在某些情况下，某种特殊反射的系统消光可以帮助我们鉴别点群．例如，设某一简单四方点阵的晶体属于 $4/m$ Laue 类，但我们无法判断它的点群究竟是 $4, \bar{4}$ 还是 $4/m$. 若X射线衍射实验发现该晶体具有 4_1 或 4_3 螺旋轴，那么我们就可以肯定其点群是 4，因为与点群 $\bar{4}$ 或 $4/m$ 同态的属于简单四方点阵的空间群都不含 4_1 或 4_3 螺旋轴．此外，如 §4-5 中已提到的，会聚束电子衍射是测定晶体学点群的一个好方法．当未能最后确定点群时，可先试试按对称性最高的点群来测定晶体结构，若得不到合理的结构，就再尝试用对称性较低的点群.

衍射符号描述直接定性观察衍射谱所能获得的关于空间群的信息．为了帮助晶体学家由关于 Laue 类、反射条件和在某些条件下可能测得的点群的信息判断晶体的空间群，国际晶体学表 A 卷[8]第 41—47 页列表载有反射条件、衍射符号和可能的空间群，见附录 8．表 9-2 是其摘录.

衍射符号由两大部分组成：第一部分是 Laue 类符号，第二部分是消光符号．消光符号又由两部分组成，左边是表示点阵类型的大写字母，右边是用三位符号表示的螺旋轴和滑移面．这三个位置代表的对称性方向与点群和空间群的 HM 符号一样，见表 7-6．当某对称性方向没有螺旋轴和滑移面时，就用一短横表示.

附录 8 和表 9-2 对每种晶系各列有一个表．表的最左边是反射条件，从左到右依次列举整体反射条件、晶带反射条件和系列反射条件．条件 $h = 2n$ 和 $h + k = 2n$ 分别简写为 h 和 $h + k$，等等．表的中间是消光符号，往其左边添上 Laue 类符号就得到完整的衍射符号．表的右部是对应于该种反射条件，即对应于该种消光符号的可能的空间群，这些空间群一般用简略 HM 符号及其序号(在括号内)按其所属 Laue 类和点群分别列出．仅单斜晶系中用完全 HM 符号，以便区别对应于不同唯一性轴的符号.

当按照 5-1-1 节的原则选取惯用晶胞时，四方、三角、六角、立方晶系的坐标轴的选取是唯一的，但正交和单斜晶系的坐标轴仍有许多种选法，在测定出某晶体结构的空间群之前选取的坐标轴不一定对应于空间群的标准 HM 符号．为了测定空间群的方便，国际晶

表 9-2　反射条件、衍射符号和可能的空间群(摘录)

正交晶系，Laue 类 $mmm(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$

反射条件							Laue 类 $mmm(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$			
							消光符号	点群		
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$		222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm
	k	l	$h+k$	h	k	l	$Pbcn$			**$Pbcn$** (60)
	k	$h+l$		h	k	l	$Pbn-$		$Pbn2_1$ (33)	$Pbnm$ (62)
	k	$h+l$	h	h	k	l	$Pbna$			$Pbna$ (60)
	l	h	$h+k$	h	k	l	$Pcan$			$Pcan$ (60)
	l	$h+l$	k	h	k	l	$Pcnb$			$Pcnb$ (60)
	$k+l$		h	h	k	l	$Pn-a$		$Pn2_1a$ (33)	**$Pnma$**(62)
	$k+l$	h		h	k	l	$Pna-$		**$Pna2_1$**(33)	$Pnam$ (62)
	$k+l$	h	k	h	k	l	$Pnab$			$Pnab$ (60)
	$k+l$	l	h	h	k	l	$Pnca$			$Pnca$ (60)
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$I---$	$I222$ (23)	**$Imm2$** (44)	**$Immm$**(71)
								$I2_12_12_1$(24)	$Im2m$ (44)	
									$I2mm$ (44)	

六角晶系，Laue 类 $6/m$ 和 $6/mmm$

反射条件			消光符号	Laue 类						
				$6/m$			$6/mmm(\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$			
				点群						
$h\bar{h}0l$	$hh2\bar{h}l$	$000l$		6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$\bar{6}2m$ $\bar{6}m2$	$6/mmm$
			P---	$P6$ (168)	$P\bar{6}$(174)	$P6/m$ (175)	$P622$ (177)	$P6mm$ (183)	$P\bar{6}2m$ (189) $P\bar{6}m2$ (187)	$P6/mmm$ (191)
		l	$P6_3$--	$P6_3$(173)		$P6_3/m$(176)	$P6_322$(182)			
		$l=3n$	$P6_2$--	{$P6_2$(171), $P6_4$(172)}			{$P6_222$(180), $P6_422$(181)}			
		$l=6n$	$P6_1$--	{$P6_1$(169), $P6_5$(170)}			{$P6_122$(178), $P6_522$(179)}			
	l	l	P--c					$P6_3mc$ (186)	$P\bar{6}2c$ (190)	$P6_3/mmc$ (194)
l		l	P-c-					$P6_3cm$ (185)	$P\bar{6}c2$ (188)	$P6_3/mcm$ (193)
l	l	l	P-cc					$P6cc$ (184)		$P6/mcc$ (192)

体学表A卷[8]中对单斜和正交晶系考虑了各种可能的单胞选择和坐标轴放置，其中仅标准放置时的空间群符号用黑体字印刷．对某空间群在其它坐标轴放置之下的 HM 符号，可根据该空间群的序号利用附录7迅速查出它所对应的标准 HM 符号及两者的基矢之间的关系．

每个晶系的表内各条目的编排顺序不象附录7那样按空间群的序号、单胞选择和坐标轴的放置的系统，而是编排得使测定空间群尽可能方便．为此，由上到下的顺序是：靠左边的栏空着(没有反射条件)的条目排在上面；当靠左边的栏不空(包含有反射条件)时，反射条件较简单者排在上面．

设有一晶体的衍射花样显示 Laue 类 mmm 的对称性，可见它属正交晶系．X射线反射出现的条件是：$0kl$: $k+l=2n$; $hk0$: $h=2n$; $h00$: $h=2n$; $0k0$: $k=2n$ 和 $00l$: $l=2n$. 查附录8或表9-2知其消光符号是 $Pn\text{-}a$. 这一消光符号是这样推导出来的：由§8-5知道，整体反射 hkl 无条件出现意味着是简单点阵(P)；$0kl$ 反射条件为 $k+l=2n$ 意味着有垂直于[100]方向的 n 滑移面；$hk0$ 反射条件为 $h=2n$ 意味着垂直于[001]方向的 a 滑移面．$h00$ 反射条件为 $h=2n$ 是 $hk0$ 反射条件为 $h=2n$ 的特例，并不一定意味着有沿[100]方向的 2_1 螺旋轴；$0k0$ 和 $00l$ 的反射条件也是 $0kl$ 反射条件的特例．表9-2告诉我们，对应于这种 Laue 类和反射条件(即对应于衍射符号 $mmmPn\text{-}a$)的空间群有两种，即对应于点群 $m2m$ 的 $Pn2_1a$(33) 和对应于点群 mmm 的 $Pnma$(62). 查附录7可知，$Pn2_1a$(33) 不是标准 HM 符号，其基矢 $\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}'$ 与标准 HM 符号 $Pna2_1$ 对应的基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的关系是 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}'=-\boldsymbol{c},\boldsymbol{c}=\boldsymbol{b}$, 而 $Pnma$(62) 则是标准 HM 符号，故用黑体印刷．把 $\boldsymbol{b}'$ 与 $\boldsymbol{c}'$ 交换后，反射条件 $hk0$: $h=2n$ 就变成了 $h0l$: $h=2n$. 与此对应的消光符号是 $Pna\text{-}$, 相应的空间群的符号就变成了标准的 $Pna2_1$ (33) 和非标准的 $Pnam$(62).

又例如空间群 $P\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$(60), 对应于基矢 $\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}'$ 的六种取法的 HM 符号依次是：(1)$\boldsymbol{abc}$, $Pbcn$ (标准的)；(2) $\boldsymbol{ba\bar{c}}$, $Pcan$; (3) $\boldsymbol{cab}$, $Pnca$; (4)$\boldsymbol{\bar{c}ba}$, $Pnab$; (5)$\boldsymbol{bca}$, $Pbna$; (6)$\boldsymbol{a\bar{c}b}$, $Pcnb$. 相应地，在附录8和表9-2中就有关于这空间群的六条内容，其中仅标准 HM 符号 $Pbcn$ 用黑体字母印刷．

附录8共列有219个消光符号，它们与 Laue 类一起构成了242个衍射符号，其中有些符号的差别仅在于单胞选择和基矢放置的不同，如上例中的六个符号．若把这样的几个符号看作是一个符号，就只有101个消光符号和122个衍射符号，其中50个衍射符号各对应于一种空间群，如表9-2中的 $mmmPbcn$ 对应于一个空间群 $Pbcn$(60); 其余72个衍射符号各对应于多种空间群，如表9-2中的衍射符号 $mmmPn\text{-}a$ 可对应于两种空间群，$6/mmmP\text{---}$ 对应于五种空间群，等等．

如果不但有关于待研究晶体的 Laue 类的信息，还能设法测定其晶体学点群及点群相对于点阵的取向，则可由消光符号唯一地鉴别204种空间群．如衍射符号 $mmmPn\text{-}a$ 对应于两种空间群，但这两种空间群分属于不同的点群．知道了点群，空间群就唯一地确定了．在衍射符号 $6/mmmP\text{---}$ 的例子中，对应于点群 $\bar{6}2m$ 的两种空间群中，$P\bar{6}2m$(189) 的2次轴沿[100]，[010]和[$\bar{1}\bar{1}0$]方向，$P\bar{6}m2$(187) 的2次轴沿[$1\bar{1}0$]，[120]和[$\bar{2}\bar{1}0$]方向．知道了点群以及象 $\bar{6}2m$ 这样的点群相对于点阵的取向，对应于 $6/mmmP\text{---}$ 的空间

群也可唯一地鉴别. 已知消光符号和点群仍不能区分的空间群是表 7-3 所载 11 对互相对映的空间群以及 $I222 \longleftrightarrow I2_12_12_1$ 和 $I23 \longleftrightarrow I2_13$ 这两对空间群，这是很明显的. 因为,比如说 6_2 螺旋轴和 6_4 螺旋轴引起同样的系统消光,使 $00l$ 反射出现的条件为 $l=3n$,它们又都与 6 次旋转轴同形，就无法用测系统消光和测定点对称性的方法区别它们. 在附录 8 和表 9-2 中,这样的对映的一对空间群用大括号{ }括起. 测定晶体结构时可用这一对空间群中的任何一个. 此外,空间群 $I222$ 和 $I2_12_12_1$ 都具有平行于 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 三个方向的 2 次轴与 2_1 螺旋轴，只不过在两个空间群中这些轴的空间配置不同，当然也不能由系统消光来区别它们. $I23$ 与 $I2_13$ 也具有类似的关系. 在附录 8 和表 9-2 中这两对空间群分别用方括号[ ]括起来.

§9-4　空间群在晶体结构测定工作中的应用[1-3]

上一节简单介绍了如何利用空间群图表中关于反射系统消光的资料测定空间群；本节则通过几个实例说明,在测定了某晶体的空间群及每个晶胞所含分子数之后,如何利用空间群图表所载有关等效位置的资料初步判断或推测该晶体可能的结构.

9-4-1　尿素$\left(O{=}C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\right)$

图 9-11(a) 示尿素晶体的天然外形,其主体为正方形截面的棱柱体. 每一端部都是一对斜面，且四个斜面都与棱柱面构成同一夹角. 通过四次旋转倒反操作 $\bar{4}$ 可以使这四个端面互相变换,比如说，$\bar{1}1\bar{1}$ 面变换成 111 面,等等. 因此,容易判断尿素晶体具有 $\bar{4}2m$ 宏观对称性,不具有 422 宏观对称性. 按§6-4，尿素的点群很可能是 $\bar{4}2m$。

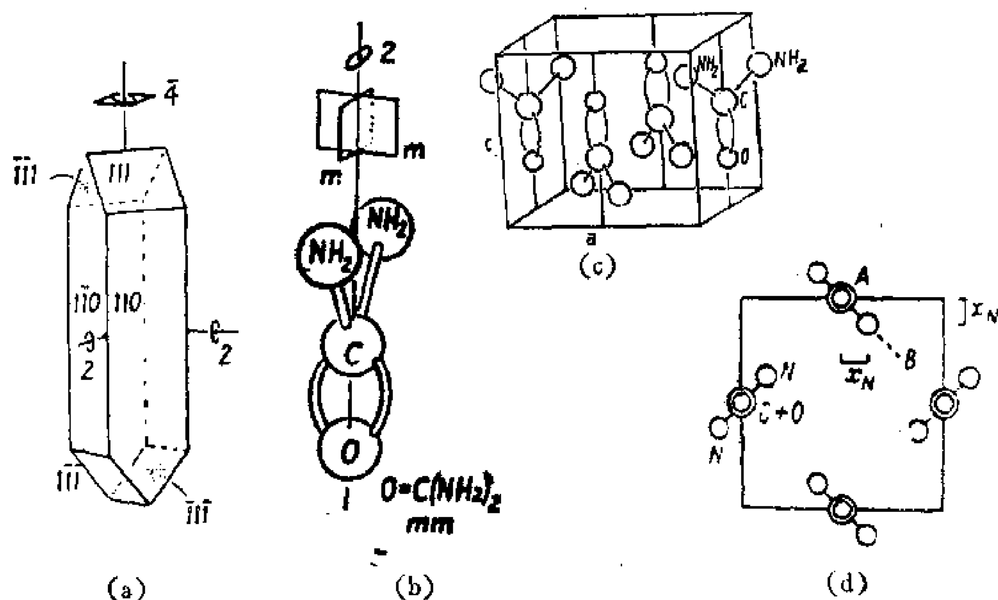


图 9-11　尿素. (a) 尿素晶体的天然外形; (b) 尿素分子; (c) 尿素的晶体结构; (d) 尿素晶体在(001)面上的投影

尿素的晶胞参数是 $a = 5.67\,\text{Å}$，$c = 4.73\,\text{Å}$，密度是 1.335，按式(9-1)可知每个晶胞由两个尿素分子构成．(hkl) 型一般反射没有系统消光，因而是简单四方点阵．$(hk0)$、$(0kl)$ 和 $(h0l)$；(hhl) 和 $(h\bar{h}l)$ 等反射也没有系统消光，说明没有滑移面．$(00l)$；$(hh0)$ 和 $(h\bar{h}0)$ 等反射也没有系统消光，说明没有沿[001]和〈110〉方向的螺旋轴．仅有的系统消光是 $(0k0)$ 反射(当 $k = 2n+1$ 时)和 $(h00)$ 反射(当 $h = 2n+1$ 时)．因此，仅有的包含平移的对称元素是沿〈100〉方向的 2_1 螺旋轴．由此可知尿素的衍射符号是 $4/mmmP\text{-}2_1\text{-}$．查附录 8 可知，对应于衍射符号 $4/mmmP\text{-}2_1\text{-}$ 的空间群是 $P42_12$ 和 $P\bar{4}2_1m$．前者的点群是 422，后者的点群是 $\bar{4}2m$．既然尿素的宏观外形不具备 422 对称性而具备 $\bar{4}2m$ 对称性，我们就可以肯定它的空间群是 $P\bar{4}2_1m$．

位置 多重性	Wyckoff 字母	点对称性	坐标	反射条件
				一般：
8	f	1	(1) x,y,z　(2) $\bar{x},\bar{y},z$　(3) $y,\bar{x},\bar{z}$ (4) $\bar{y},x,\bar{z}$　(5) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}$　(6) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}$ (7) $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z$　(8) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z$	$h00$: $h=2n$
				特殊：同上，加上
4	e	..m	$x,x+\frac{1}{2},z$　$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},z$　$x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{z}$　$\bar{x}+\frac{1}{2},x,\bar{z}$	无额外条件
4	d	2..	$0,0,z$　$0,0,\bar{z}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$	hkl: $h+k=2n$
2	c	2.mm	$0,\frac{1}{2},z$　$\frac{1}{2},0,\bar{z}$	$hk0$: $h+k=2n$
2	b	$\bar{4}$..	$0,0,\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	hkl: $h+k=2n$
2	a	$\bar{4}$..	$0,0,0$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	hkl: $h+k=2n$

图 9-12　空间群 $P\bar{4}2_1m$ 的等效位置和反射条件

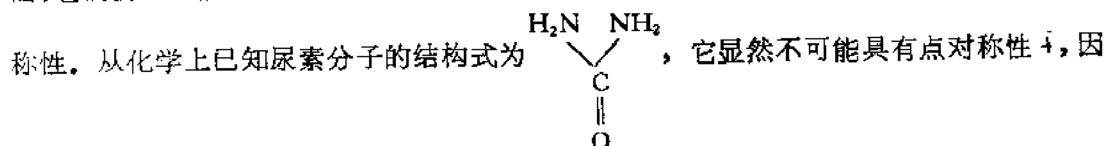
图 7-10 和图 9-12 摘自国际表所载第 113 号空间群 $P\bar{4}2_1m(D_{2d}^3)$ 的图表．个数为 2 的等效位置只有下列三种：

2(a)，点对称性 $\bar{4}\cdot\cdot$，$0,0,0$；$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$

2(b)，点对称性 $\bar{4}\cdot\cdot$，$0,0,\frac{1}{2}$；$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

2(c)，点对称性 $2\cdot mm$，$0,\frac{1}{2},z$；$\frac{1}{2},0,\bar{z}$

由于每个晶胞内含两个尿素分子，而尿素分子又是有限分子，不可能具有螺旋轴或滑移面，它们就只可能占据上述三种位置之一，而且尿素分子还必须具有各该等效位置的点对称性．从化学上已知尿素分子的结构式为



，它显然不可能具有点对称性 $\bar{4}$，因而不能占据 2(a) 或 2(b) 位置．剩下的唯一的可能性就是 2(c) 位置，这要求尿素分子具有 $mm2$ 对称性，这是完全可能的，见图 9-11(b)，其中一张镜面通过 O，C，N 原子的中心．这样，我们就可以肯定，尿素分子中的 C 与 O 原子必须位于图 7-10 中的 2 次轴上，各有一待定参数 z；而 N 原子则必须位于对称面上，有两个待定参数 x_N 与 z_N．据此可得到图 9-11(c) 所示尿素分子在晶胞中的配置及图 9-11(d) 所示尿素晶体在(001)面上的投影．这里没有考虑氢原子，因为 X 射线方法不能测出氢原子的位置．

现在讨论应用空间群判断尿素晶体的结构的另一种方法．这方法先考虑每种原子的可能的位置，最后才引入分子的概念．我们的任务是考虑每个晶胞内的两个碳、两个氧和四个氮原子应如何放置．若把碳放在 2(*a*) 位置，把氧放在 2(*b*) 位置，则沿[001]方向就会有等间距交替配置的碳-氧-碳-氧原子链，这意味着形如图 9-11(b) 的尿素分子中的氧原子与同一分子内的碳原子的间距等于氧原子与相邻尿素分子中碳原子的间距，这是极不可能的．若碳占据 2(*a*) 而氧占据 2(*c*) 位置，也会得到同样不合理的结果．唯一合理的放置方法是让碳与氧都占据 2(*c*) 位置而有互不相同的参数 z_C 与 z_O．

由图 9-12 可知，空间群 $P\bar{4}2_1m$ 中的四重等效位置有下列两种：

$$4(d):0,0,z;0,0,\bar{z};\frac{1}{2},\frac{1}{2},z;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}$$

$$4(e):x,\frac{1}{2}+x,z;\bar{x},\frac{1}{2}-x,z;\frac{1}{2}+x,\bar{x},\bar{z};\frac{1}{2}-x,x,\bar{z}$$

若把两个氮原子放在 2(*a*)，另两个放在 2(*b*) 位置，或者更一般地让四个氮原子都占据 4(*d*) 位置，就会使氮原子与两个碳原子的距离相等，根据上一段的理由，这也是极不可能的．也不可能四个氮都占据 2(*c*) 位置，因为这种配置与尿素分子的结构式矛盾．这样，唯一可能的是把氮放在 4(*e*) 位置上，也就是过图 7-10 中 2 次旋转轴的镜面上．这样，我们得到与前一方法相同的结论，即尿素晶体的结构应如图 9-11(c) 所示．在这一结构中有四个独立的原子位置的参数需要实验测定，它们是：x_N, z_N, z_C 和 z_O．

前述考虑已知化学结构的分子在晶胞中如何放置这一方法适用于有机晶体，而刚才讨论的考虑单个原子或离子应占据什么等效位置的方法则对离子晶体用处更大．

以上并没最后确定尿素的晶体结构．还需通过一些与实验测得的衍射强度对比的方法才能决定上述四个原子位置参数，最后还应该复核所测定的结构．所有这些已超出了本书的范围．对晶体结构测定感兴趣的读者可参阅文献[1—4]．

9-4-2 尖晶石与反尖晶石结构

尖晶石是成分为 $MgAl_2O_4$ 的矿物，空间群是 227 号，$Fd\bar{3}m(O_h^7)$，见图 9-4．每个晶胞内有 8 个尖晶石分子 $8(MgAl_2O_4)$． 许多有类似分子式的化合物，例如亚铁磁性的铁氧体 $ZnFe_2O_4$，都具有尖晶石的结构．

空间群 $Fd\bar{3}m(O_h^7)$ 中一般等效位置有 192 个．因此，所有的原子都占据特殊位置，而且我们也不必考虑位置个数大于 32 者．需考虑的位置是(原点取在 $\bar{4}3m$ 处)：

$$8(a):0,0,0;\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$$

$$8(b):\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$$

$$16(c):\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8};\frac{7}{8},\frac{3}{8},\frac{5}{8};\frac{3}{8},\frac{5}{8},\frac{7}{8};\frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{3}{8}$$

$$16(d):\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8};\frac{3}{8},\frac{7}{8},\frac{1}{8};\frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8};\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{7}{8}$$

$$32(e):x,x,x;\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2};\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x};x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2};x+\frac{3}{4},x+$$

$\frac{1}{4}, \bar{x}+\frac{3}{4}; \bar{x}+\frac{1}{4}, \bar{x}+\frac{1}{4}, \bar{x}+\frac{1}{4}; x+\frac{1}{4}, \bar{x}+\frac{3}{4}, x+\frac{3}{4}; \bar{x}+\frac{3}{4}, x+\frac{3}{4}, x+\frac{1}{4}$

八个镁原子应该占据 8(*a*) 位置或者 8(*b*) 位置．由于这两种位置具有同样的对称性，它们的差别仅在于原点不同，我们可以任取一种位置，比如说 8(*a*) 位置．因为 8(*a*) 位置中没有可变的参数，它们一旦被镁原子占据后，就不可能再被其它原子占据，故十六个铝原子不能占据 8(*a*) 加 8(*b*) 两种位置，而只可能占据 16(*c*) 或 16(*d*) 两种位置之一．本来，16(*c*) 与 16(*d*) 两种位置的差别也仅仅在于原点平移了 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$．但当我们已经把八个镁原子安排在 8(*a*) 位置之后，16(*c*) 与 16(*d*) 位置相对于 8(*a*) 位置的关系就不一样了，也就是说，原点已经固定了，不能再变了．究竟十六个铝原子占据 16(*c*) 还是 16(*d*) 位置，不能仅由空间群的考虑来决定．最后，氧原子显然应占据 32(*e*) 位置，它有一个待测参数 *x*．

最后测得的尖晶石 $MgAl_2O_4$ 的结构如下：

8 个 Mg 在 8(*a*) 位置，

16 个 Al 在 16(*d*) 位置，

32 个 O 在 32(*e*) 位置，参数 $x \approx \frac{3}{8}$．

尖晶石结构 AB_2X_4(A 是 Mg^{2+}，B 是 Al^{3+}，X 是 O^{2-}) 沿 **c** 方向的投影图示于图 9-13．为了作图清晰起见，一个晶胞的上半部分与下半部分分成两个图绘出，图中数字表示原子沿 **c** 方向的高度，以 $\frac{c}{8}$ 为单位．

如果只考虑尖晶石 AB_2X_4 中的阴离子 $X(O^{2-})$，则它们的位置可用体积仅为尖晶石结构晶胞的 $\frac{1}{8}$ 的小晶胞描述，X 离子位于这些小晶胞的顶点和面心处．换句话说，尖晶石结构中的 X 离子构成立方密堆结构．A 离子 (Mg^{2+}) 位于四个 X 离子构成的四面体

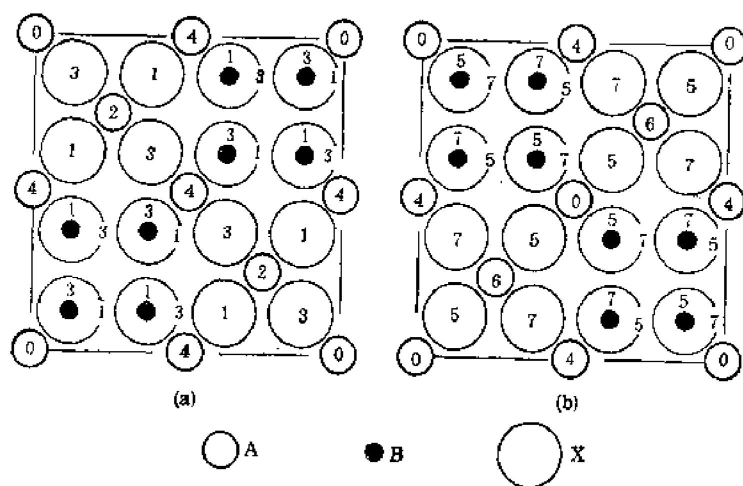


图 9-13　尖晶石结构 AB_2X_4 沿 **c** 向投影图，图中的数字为原子的高度，以 $c/8$ 为单位．(a) 下半晶胞；(b) 上半晶胞

表 9-3　某些尖晶石结构的化合物[7]

$BeLi_2F_4$	$MgCr_2O_4^*$	$MgFe_2O_4^{\dagger}$	$FeNi_2O_4$	$MgGa_2O_4^{\dagger}$
$MoNa_2F_4$	$MnCr_2O_4^*$	$TiFe_2O_4^{\dagger}$	$GeNi_2O_4$	$ZnGa_2O_4$
WNa_2O_4	$FeCr_2O_4^*$	$MnFe_2O_4$	$FeNi_2S_4$	$CaGa_2O_4^*$
$ZnK_2(CN)_4$	$CoCr_2O_4^*$	$FeFe_2O_4^{\dagger}$	$NiNi_2S_4$	$MgIn_2O_4^{\dagger}$
$CdK_2(CN)_4$	$NiCr_2O_4^*$	Fe_2O_4	$MgRh_2O_4^*$	$CaIn_2O_4$
$HgK_2(CN)_4$	$CuCr_2O_4^*$	$CoFe_2O_4^{\dagger}$	$ZnRh_2O_4^*$	$MnIn_2O_4$
$TiMg_2O_4^{\dagger}$	$ZnCr_2O_4^*$	$NiFe_2O_4^{\dagger}$	$TiZn_2O_4^{\dagger}$	$FeIn_2O_4^{\dagger}$
$VMg_2O_4^{\dagger}$	$CdCr_2O_4^*$	$CuFe_2O_4^{\dagger}$	$SnZn_2O_4^{\dagger}$	$CoIn_2O_4^{\dagger}$
$SnMg_2O_4$	$MnCr_2S_4$	$ZnFe_2O_4^*$	$MgAl_2O_4^*$	$NiIn_2O_4^{\dagger}$
$MgV_2O_4^*$	$FeCr_2S_4$	$CdFe_2O_4^*$	$SrAl_2O_4$	$CdIn_2O_4$
FeV_2O_4	$CoCr_2S_4$	$AlFe_2O_4$	$CrAl_2O_4$	$HgIn_2O_4$
$ZnV_2O_4^*$	$CdCr_2S_4$	$PbFe_2O_4$	$MoAl_2O_4$	
	$HgCr_2S_4^*$	$MgCo_2O_4$	$MnAl_2O_4^*$	
	$ZnCr_2Se_4$	$TiCo_2O_4$	$FeAl_2O_4^*$	
	$CdCr_2Se_4^*$	$CoCo_2O_4^*$	$CoAl_2O_4^*$	
	$TiMn_2O_4$	$CuCo_2O_4$	$NiAl_2O_4$	
	$MnMn_2O_4^*$	$ZnCo_2O_4^*$	$CuAl_2O_4$	
	$ZnMn_2O_4^*$	$SnCo_2O_4^{\dagger}$	$ZnAl_2O_4^*$	
		$CoCo_2S_4$	Al_2O_3	
		$CuCo_2S_4$	$ZnAl_2S_4$	

* 正尖晶石结构　　　† 反尖晶石结构

间隙中，B 离子（Al^{3+}）则位于六个 X 离子构成的八面体间隙中．每个 X 离子与一个 A 离子和三个 B 离子相连或与两个 A 和两个 B 相连．

大多数尖晶石结构的氧化物中，A 是二价阳离子，B 是三价阳离子，但这并不是尖晶石结构的基本条件．重要的是 A 与 B 离子的总价数为 8，以便整个尖晶石结构呈电中性．

但是，另有许多具有类似分子式的化合物，如 $MgFe_2O_4$，$FeFe_2O_4$，$MnFe_2O_4$，$NiFe_2O_4$，$CuFe_2O_4$，它们都是立方晶系，X 射线照片说明它们是面心点阵，每个晶胞内也是包含 8 个分子．但按上述结构模型计算出的 X 射线衍射强度与实验数据不吻合．此外，由饱和磁化强度的实验测量值可求得分子磁矩，按上述尖晶石结构模型计算出的分子磁矩理论值也与实验值不符合．为了解释这些矛盾，人们提出了下述反尖晶石结构．上述化合物可记为 $8(A^{2+}B^{3+}O_4^{2-})$，二价阳离子 A^{2+} 代表 Mg^{2+}，Fe^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+} 等，三价阳离子 B^{3+} 则代表 Fe^{3+}．反尖晶石结构是：

8 个 B^{3+}在 $8(a)$ 位置，

8 个 B^{3+} + 8 个 A^{2+} 统计地分布在 $16(d)$ 位置，

32 个 O^{2-} 在 $32(e)$ 位置，参数 $x \cong 3/8$．

反尖晶石结构与尖晶石结构很类似，只不过二价与三价金属离子的分布有所不同．按这种结构模型计算出的 $MgFe_2O_4$ 等晶体的 X 射线衍射强度就与实测值一致了．此外，按这种结构模型计算出的这些铁氧体材料的分子磁矩也与实测值基本一致．

反尖晶石结构的例子说明了：

（1）按空间群图表所载有关等效位置的资料和每个晶胞中各种原子的个数来判断原子位置时，在大多数情况下可按尿素与尖晶石的例子如上考虑问题．但还应该考虑到原子部分无序排列的可能性，虽然这样的例子比较少．有时可能是几种不同的原子或离子

无规地分布在同一种位置中，如反尖晶石结构中的八个 A^{2+} 与八个 B^{3+} 离子；还可能是，比如说，16 个某种原子无规地分布在某种多重性为 24 的 Wyckoff 位置中，有 1/3 的等效位置是空位，即平均每 2/3 个原子占据一个等效位置.

(2) 运用空间群的规律判断原子可能占据的位置，只是测定未知结构的工作的一个步骤，而且只是一种辅助手段. 在大多数情况下，不可能仅仅由空间群的考虑就唯一地确定晶体结构. 而且，为要判断某一结构模型是否正确，必须检验这一结构模型是否与衍射实验的强度数据和其它实验数据符合.

不但许多 AB_2X_4 型的氧化物，而且某些硫化物、硒化物、氟化物和氰化物也具有尖晶石结构，其中一部分列于表 9-3.

§9-5 密堆结构及其空间群[6,10,11]

9-5-1 密堆结构及其符号表示

许多晶体的结构可用密排原子层的堆垛来表示。把同类原子当做等径刚球，它们在平面上构成图 9-14(a) 所示的等径刚球的密排层.这密排层的对称性可用 $P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ 描述，其一个晶胞内较重要的部分对称元素的配置示于图 9-14(b)（全部对称元素的配置则请参看国际晶体学表 A 卷[8]所载空间群 $P6/mmm$）.

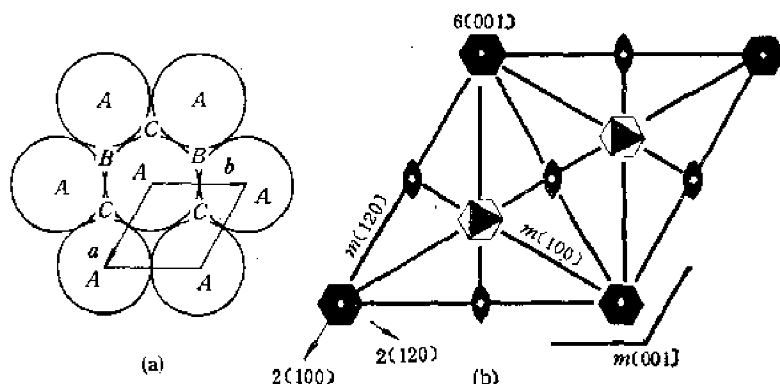


图 9-14 等径刚球的密排层 (a) 及其对称性 (b)

在 A 层刚球间有 B 及 C 两种等价的间隙. 在图 9-14(a) 中，B 间隙沿 **c** 轴的投影位置是 $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},0\right)$，其特征是近乎三角形间隙的顶角朝下，$C$ 间隙沿 **c** 轴的投影位置是 $\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},0\right)$，其近乎三角形间隙的顶角朝上. 第二层刚球的中心若在 B 间隙位置或 C 间隙位置，整个体系的能量低于在 A 层原子正上方堆垛时的能量. 因此，一般在 A 层之上是 B 或 C 层. B 层的刚球上又有 A 及 C 两种间隙，C 层上又有 A 及 B 两种间隙，如此循环下去.

密排层的长程有序堆垛种类繁多，有的多到数百层，但其中最基本的不外两种. 一种是 $ABCABC\cdots$ 顺序的堆垛，这是面心立方点阵沿〈111〉方向密排层的堆垛，得到结构

类型为 $A1$ 的晶体，如 Al，Cu，Ag，Au，γ-Fe 等. 这也可以看作是菱面体点阵中密排层沿 $[111]_r$ 方向的 $3R$ 堆垛(见下文). 另一种是六角密堆结构沿[001]方向 $ABAB\cdots$ 顺序的堆垛，得到 $A3$ 型的晶体 Mg，Zn，Cd 等. 在这些密排层的堆垛中很容易出现层错，例如在 $ABCABCABC\cdots$ 顺序的堆垛中，如果 C 层上引入一个 B 层而不是 A 层就形成 $ABC_{\uparrow}BC\overset{\downarrow}{A}BCA\cdots$ (箭头指示层错面). 这是很可能的，因为就最近邻而言，在 C 层上面堆一层 A 或一层 B 是等价的，只是次近邻不同而已，整个体系能量差别不大. 在层错附近，$ABCABC\cdots$ 的顺序遭到局部破坏，而出现局部的 $BCBC$ 堆垛，即局部的六角密堆结构.

如果这些层错是长程有序排列的话，还可以降低整个系统的能量，产生稳定的晶体结构. 根据层错的周期不同以及一个周期内密排层的堆垛方式不同，可以产生许多密堆结构. 这些结构之间的差别仅是 c 轴的长短不同以及沿 c 轴方向排列的顺序不同，这种现象称为多型，以区别于称为多态的同素异构. 对于多态的各种结构(如 α-Fe 与 γ-Fe)，往往有一定的形成条件(温度、成分等)，而多型的各种结构往往共生在一起. 这种现象是由于各结构间原子最近邻关系相似，系统自由能之间无多大差异.

设密排层的间距为 c_0，一个堆垛周期含有 N 层，其中按 $ABCA\cdots$ 顺序(以下称为正序)的堆垛数为 p，按 $CBAC\cdots$ 顺序(以下称为逆序)的堆垛数为 n，则

$$p + n = N$$

现在分三种情况讨论如下：

(1) $p - n = 0$ (以 3 为模)

即 $p - n$ 是 3 的整数倍，于是第 $N+1$ 层在第 1 层的正上方，得到晶胞参数 $c = Nc_0$ 的六角点阵的结构，用大写英文字母 H 表示.

(2) $p - n = +1$ (以 3 为模)

这时第 $N+1$ 层原子较之第一层的位移是 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, Nc_0\right)$. 换句话说，若第一层是 A 层，则第 $N+1$ 层是 B 层，第 $2N+1$ 层是 C 层，第 $3N+1$ 层才回到 A 层. 由 §5-2 可知，这样得到的是正放置的菱面体点阵，称为正 R 型堆垛. 这时菱面体坐标系的三个基矢可用六角坐标系表示为

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_r &= \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, Nc_0\right) \\ \boldsymbol{b}_r &= \left(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, Nc_0\right) \\ \boldsymbol{c}_r &= \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, Nc_0\right) \end{aligned}\right\} \tag{9-2a}$$

(3) $p - n = -1$ (以 3 为模)

这时第 $N+1$ 层较之第 1 层的位移是 $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, Nc_0\right)$，以 N 层为一个单元的堆垛顺序是 $ACBA\cdots$，得到逆放置的菱面体点阵，称为逆 R 型堆垛，菱面体坐标系的三个基矢可用六角坐标系表示为

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_r &= \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, Nc_0\right) \\ \boldsymbol{b}_r &= \left(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, Nc_0\right) \\ \boldsymbol{c}_r &= \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, Nc_0\right) \end{aligned}\right\} \tag{9-2b}$$

必须说明，正如在5-2-2节中已经提到过的，正R型堆垛与逆R型堆垛并不代表两种不同的结构，而是对同一种堆垛结构用相差60°或180°的六角坐标系来描述的结果，也可以说是用同一六角坐标系来描述同一堆垛结构的两个晶体，它们相差60°或180°. 以上60°或180°都是围绕六角坐标系 $\boldsymbol{c}$ 轴的旋转角.

如果采用含有三个阵点的六角坐标系晶胞来描述菱面体点阵，则单胞参数 $c=3Nc_0$.

除了直接用 $ABCABC\cdots$ 来描述堆垛结构外，最常用的还有 Ramsdell 符号和 Жданов (Zhdanov) 符号. 在 Ramsdell 符号中分别用大写英文字母H或R表示堆垛结构所属的点阵是六角或菱面体，字母前边写出六角坐标系单胞内包含的堆垛层数N（六角点阵）或$3N$（R型堆垛），例如$6H$代表该结构是六角点阵，单胞内有6个密排层；$15R$代表该结构是菱面体点阵，一个堆垛周期含有5个密排层. 这一符号的优点是简洁明了的给出了堆垛类型和层数，缺点是未给出具体的堆垛顺序. 在 Жданов 符号中用一对对的数字表示堆垛顺序，第一个数字代表正序堆垛的次数，第二个数字代表其后的逆序堆垛的次数，第三个数字代表接下去正序堆垛的次数，……，如此继续下去，直到一个堆垛周期的末了（这些数字的和为 N）. 对于R型堆垛，则还需要把这一组数字用括号括起来再加一个脚标3，表示要3个这样的堆垛才得到菱面体点阵用六角坐标系描述的一个周期. 例如，(3,3) 代表堆垛顺序为 $A^+B^+C^+A^-C^-B^-(A)$ 的 $6H$ 结构；(2,1,1,2)代表堆垛顺序为 $A^+B^+C^-B^+C^-B^-(A)$ 的 $6H$ 结构. 这里+号表示正序堆垛，－号表示逆序堆垛；括号内的A表示下一周期的第一层，写在这里的目的是为了表明堆垛的顺序. 又如，$(3,2)_3$表示堆垛顺序为 $A^+B^+C^+A^-C^-B^+C^+A^+B^-A^-C^+A^+B^+C^-B^-(A)$的 $15R$结构；而$(2,1,1,1)_3$表示堆垛顺序为 $A^+B^+C^-B^+C^-B^+C^+A^-C^+A^-C^+A^+B^-A^+B^-(A)$ 的$15R$ 结构. 在层数较多时 Жданов 符号不如 Ramsdell 符号简便，但由于它可以反映具体的堆垛方式，常和 Ramsdell 符号并用.

表9-4以 Жданов 符号列出了 $N\leqslant 12$ 的所有可能的密堆结构以及这些结构的空间群. 为了表示的方便，该表按N是偶数或奇数，正序堆垛数p与逆序堆垛数n的关系分五部分列出. 给定N值后如何求可能的堆垛方式见9-5-2节，给出密堆结构后如何求它的空间群见9-5-3节.

9-5-2 可能的堆垛方式的推导

已知一个堆垛周期含有N层，则可能的堆垛方式是有限的. 推导的方法是：先把N分解为两项之和，这两项分别代表正序堆垛的次数p与逆序堆垛的次数 n. 例如，$N=8$时可分解为7,1；6,2；5,3；4,4. 由9-5-1节立即可知它们的点阵类型：7,1与4,4是六角点阵；6,2与5,3分别是正放置与逆放置的菱面体点阵.

第二步再分别求p与n的所有可能的分解方式，让正序与逆序堆垛的次序交替排列，

就得到了各种可能的用 Жданов 符号表示的堆垛方式。例如当 $p=5$、$n=3$ 时，正字堆垛次数 p 可分解为 5;4,1; 3,2;3,1,1 与 2,2,1; 逆序堆垛次数 n 则可分解为 3;2,1 与 1,1,1. 把这两组数字交替排列，就得到(5,3);(4,2,1,1);(3,2,2,1); (3,1,1,1,1,1)和(2,1,2,1,1,1)共五组数字，这正是表 9-4(c)中所列的对应于 $N=8$，p 与 n 分别为 5 与 3 的五种堆垛方式. 又例：当 $p=4$, $n=4$ 时，4 可分解为 4;3,1;2,2;2,1,1 和 1,1,1,1. 因此，可能的堆垛方式是(4,4);(3,3,1,1)即(3,1,1,3);(3,2,1,2);(2,2,1,1,1,1)即(2,1,1,1,1,2)和(2,1,1,2,1,1)即(1,2,1,1,2,1)共 5 种，这正是表 9-4(a) 所载对应于 $N=8$, $p=n=4$ 的五种堆垛方式. 其它可能的符号(2,2,2,2)和(1,1,1,1,1,1,1,1) 分别

表 9-4 密堆结构及其对称性[10]

(a) N 为偶数，$p=n$，六角点阵

N	$P6_3/mmc$		$P6_3mc$	$P\bar{6}m2$	$P3m1$		$P3m1$	堆垛方式数
	S	O			S	O		
2		|(1)|(1)|						1
4	|(2)|(2)|							1
6		|(3)|(3)|		|21|12|				2
8	|(4)|(4)|; |1(2)1|1(2)1|			|31|13|; |211|112|		(3)2(1)2		5
10		|(5)|(5)|; |1(3)1|1(3)1|; |2(1)2|2(1)2|		|41|14|; |32|23|; |311|113|; |221|122|; |2111|1112|; |1211|1121|		(3)21(1)12	4312; 321211	12
12	|(6)|(6)|; |1(4)1|1(4)1|; |11(2)11|11(2)11|		123123	|51|15|; |42|24|; |411|114|; |123|321|; |231|132|; |312|213|; |2211|1122|; |2121|1212|; |3111|1113|; |1311|1131|; |21111|11112|; |12111|11121|	(4)3(2)3; (4)21(2)12; (2)211(2)112	(5)3(1)3; (1)221(1)122; (3)211(1)112; (3)112(1)211	5412; 342111; 312411; 312114; 332211; 322212; 32121111; 32111211	31

(b) N 为偶数，$p\neq n$，六角点阵

N	p,n	$P3m1$		$P3m1$	堆垛方式数
		S	O		
8	7,1		(7)(1)		1
10	8,2	(8)(2) (6)1(2)1	(7)1(1)1;(5)1(3)1		4
12	9,3		(9)(3);(7)11(1)11; (5)12(1)21;(1)14(1)41	8211;7221;6231; 5241 612111;513111; 413121	11

(c) N 为偶数，$p \neq n$，菱面体点阵

N	p, n	$R3m$		$R3m$	堆垛方式数	
		S	O			
4	3,1		(3)(1)		1	1
6	5,1 4,2	(4)(2)	(5)(1) (3)1(1)1		1 2	3
8	6,2 5,3	(6)(2);(4)1(2)1	(5)1(1)1. (5)(3);(3)11(1)11; (1)21(1)12	4211;3221	3 5	8
10	9,1 7,3 6,4	(6)(4);(4)2(2)2; (4)11(2)11;(2)21(2)12	(9)(1) (7)(3);(5)11(1)11; (3)12(1)21;(1)31(1)13 (5)2(1)2;(3)3(1)3; (3)111(1)111; (1)211(1)112	6211;5221;4231; 412111 5311;4321;421111; 322111;321121; 312211	1 8 14	23
12	11,1 10,2 8,4 7,5	(10)(2);(8)1(2)1; (6)1(4)1 共 6 种方式，略	(11)(1) (9)1(1)1;(7)1(3)1 共 6 种方式，略 共10种方式，略	共14种方式，略 共28种方式，略	1 5 26 38	70

注：表 (c) 中的(10)和(11)分别代表数字十和十一，各是一个数.

(d) N 为奇数，六角点阵

N	p, n	$P3m1(SO)$	$P3m1$	堆垛方式数	
5	4,1	(4)(1)		1	
7	5,2	(5)(2);(4)1(1)1;(3)1(2)1		3	
9	6,3	(6)(3);(2)3(1)3;(4)11(1)11	5211;4221;312111	6	
11	10,1 7,4	(10)(1) (7)(4);(6)2(1)2;(5)2(2)2;(4)2(3)2; (5)11(2)11;(3)12(2)21;(2)31(1)13; (4)111(1)111;(3)111(2)111;(2)121(1)121	6311;5321;4331;521111; 422111;421121;412211; 313211;322121;3121111	1 20	21

(e) N 为奇数，菱面体点阵

N	p, n	$R3m(SO)$	$R3m$	堆垛方式数	
1	1,0	(1)(0)		1	
3	2,1	(2)(1)		1	
5	3,2	(3)(2);(2)1(1)1		2	
7	6,1 4,3	(6)(1) (4)(3);(2)2(1)2;(2)11(1)11	3211	1 4	5
9	8,1 7,2 5,4	(8)(1) (7)(2);(6)1(1)1;(5)1(2)1;(4)1(3)1 (5)(4);(4)2(1)2;(3)2(2)2;(3)11(2)11; (2)21(1)12;(2)111(1)111	4311;3321;321111; 221211	1 4 10	15
11	9,2 8,3 6,5	(9)(2);(8)1(1)1;(7)1(2)1;(6)1(3)1;(5)1(4)1 (8)(3);(2)4(1)4;(6)11(1)11;(4)12(1)21; (2)13(1)31 共10种方式，略	7211;6221;5231;512111; 413111 共16种方式，略	5 10 26	41

属于 $N=4$, $p=n=2$ 和 $N=2$, $p=n=1$ 的情况，所以不计入$N=8$的堆垛方式中。

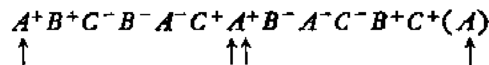
用上述方法可以推导出对应于给定N值的所有可能的堆垛方式。

9-5-3 等径刚球密堆结构的空间群

单就一个A密排层而言，它的对称性可用 $P6/mmm$ 描述，其较重要的部分对称元素的配置示于图 9-14(b). 这里斜线后第一个m代表垂直于 6 次轴的镜面 $m[001]$; 第二个m代表于垂直于 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ 的三张镜面 $m[100]$, $m[010]$ 和 $m[\bar{1}\bar{1}0]$; 第三个m代表 $m[120]$, $m[\bar{2}\bar{1}0]$ 和 $m[1\bar{1}0]$. 由这些对称元素还派生出了对称中心 $\bar{1}$ 等更多的对称元素. 注意，A密排层的B间隙或C间隙都位于 3 次轴上，而且过B和C间隙的只有镜面 $m[100]$,$m[010]$ 和 $m[\bar{1}\bar{1}0]$, 没有 $m[120]$ 等. 因此，密堆结构的对称性肯定低于一个密排层的对称性，其最低对称性为 $P3m1$ 和 $R3m$. 如果堆垛方式的 Жданов 符号满足下述条件，就出现下述较高的对称性:

(1) 对称中心 $\bar{1}$: 如果 Жданов 符号中同序堆垛的数字相对于某个数字是对称配置的，就出现对称中心. 例如，在 (4)231(3)132 密堆结构中，括号内的数字(4)和(3)各包含一个对称中心. 表 9-4 中也是用括号把含有对称中心的堆垛次数括起来. 如果括号内的数字是偶数，对称中心就在原子球的中心；如果是奇数，对称中心就在八面体间隙内. 表 9-4 把含有对称中心的堆垛方式又分成下列三类:

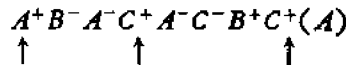
S: 两个含对称中心的堆垛数都是偶数，所以两个对称中心都在原子球的中心. 如(4)3(2)3，其堆垛方式是



$$A^+B^+C^-B^-A^-C^+A^+B^-A^-C^-B^+C^+(A)$$

其中 4 个正序堆垛的中心层 A (用箭头标出)和另 2 个正序堆垛的中心层 A (用双箭头标出)处都是对称中心.

O: 两个含对称中心的堆垛数都是奇数，所以两个对称中心都在八面体间隙内，如(3)2(1)2，其堆垛方式是

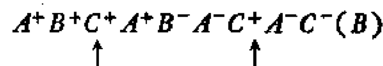


$$A^+B^-A^-C^+A^-C^-B^+C^+(A)$$

箭头标出八面体间隙处的对称中心.

显然，以上两种情况下N都是偶数.

SO: 两个含对称中心的堆垛数一奇一偶，所以两种类型的对称中心各一个. 如(4)2(1)2 其堆垛方式是

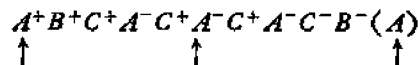


$$A^+B^+C^+A^+B^-A^-C^+A^-C^-(B)$$

这是R型堆垛，箭头指出对称中心，一个在C层处，一个在八面体间隙处.

显然在这种情况下N必定是奇数.

(2) 水平镜面 $m[001]$: 当异序堆垛的数字相对于两个堆垛数字之间的空间对称配置时，就出现对称面，例如 |311|113|. 这里以及在表 9-4 中，长竖线表示位于密排原子面的对称面. 上述 |311|113| 代表着密堆结构

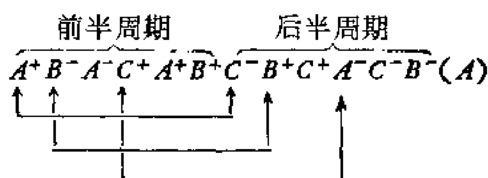


$$A^+B^+C^+A^-C^+A^-C^+A^-C^-B^-(A)$$

箭头标出对称面。

显然，在这种情况下N是偶数且 $p=n$.

(3) 螺旋轴 6_3：如果N是偶数，且前 $N/2$ 次堆垛与后 $N/2$ 次堆垛的顺序恰相反，换句话说，如果 Жданов 符号的前一半包括奇数个数字且这些数字在后半周期重复出现，例如 123123 则出现螺旋轴 6_3. 现以密堆结构 123123 为例说明如下. 这种密堆结构可表示为：



前半周期的 A,B 与C层分别对应于后半周期的 C,B 与A层. 因此，过位置B的中心就是一支 6_3 螺旋轴，它把前半周期的A位置变换成后半周期的C位置，B位置变换成B位置，C位置变换成A位置.

显然，在这种情况下N必定是偶数且 $p=n$.

把上述三个对称元素组合到 $P3m1$ 和 $R3m$ 中去就得到下列七个空间群：$P3m1$，$P\bar{3}m1(S,O,SO)$，$P\bar{6}m2$，$P6_3mc$，$P6_3/mmc(S,O)$，$R3m$ 和 $R\bar{3}m(S,O,SO)$. 综上所述，仅当N为偶数且 $p=n$ 时，才可能有水平镜面 $m[001]$ 或螺旋轴 6_3，因此，仅当 $p=n$ 时才可能有空间群为 $P\bar{6}m2$（有水平镜面），$P6_3mc$（有螺旋轴 6_3）和 $P6_3/mmc$（有水平镜面和 6_3 两者）的密堆结构. 当 $p\neq n$ 时，最多只可能在 $P3m1$ 或 $R3m$ 上添加一个对称中心而变成空间群 $P\bar{3}m1$ 或 $R\bar{3}m$. 在这种情况下，如果N是偶数，就可能有 S 类或 O 类对称中心；如果N是奇数，就只可能有 SO 类对称中心. 另外，$(6_3[001])^3=(2_1[001])$，而 $(2_1[001])$与水平镜面反映操作 $(m[001])$ 的乘积就是倒反操作$(\bar{1})$. 换句话说，6_3 螺旋轴、水平镜面和倒反中心这三个对称元素中任两个的存在必然导致第三者的存在. 所有上述规律都已经反映在表 9-4 中.

9-5-4 含有间隙原子的密堆结构

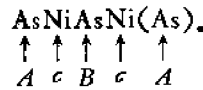
以上较详细地讨论了同类原子密排层的密堆结构. 密堆结构的概念可以进一步推广到几种不同原子(或离子)组成的结构以及并非严格密排原子层的堆垛结构. 本节先介绍含有间隙原子的密堆结构，下一节再介绍不具备 $6/mmm$ 对称性的原子层的堆垛结构.

某些分子式为 M_xX 的结构中，半径较大的X原子或离子构成密堆结构，而半径较小的M原子或离子则有规律地占据间隙位置. 设A层原子的紧上方是B层原子. 如 9-5-1 节所述，若层间距为 c_0，则B层原子较A层原子的位移是 $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},c_0\right)$. 于是在 $\left(0,0,\frac{3}{4}c_0\right)$（$a$ 位置）和 $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}c_0\right)$（$b$位置）处是四面体间隙，而且这间隙可容纳直径$\leqslant$0.225(设X离子直径为1)的小球；在$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}c_0\right)$（$C$ 位置）处则是八面体间隙，这间隙可容纳直径$\leqslant$0.414 的小球. 四面体间隙的个数是X离子数的两倍，所以四面体间隙内有M离子的结构的分子式 M_xX 中的 $x\leqslant 2$；八面体间隙的个数与X离子数相同，所以八

面体间隙内有M离子的结构的分子式 M_xX 中的 $x \leqslant 1$.

八面体间隙中有原子的立方密堆结构的典型例子是 LiCl. $R_{Li^+} = 0.74$ Å, $R_{Cl^-} = 1.80$ Å, Cl^- 离子按 $ABC(A)$ 的方式堆垛成 $A1$ 型的面心立方点阵，即位于立方晶胞的顶点和面心处，Li^+ 则位于其八面体间隙中，即位于立方晶胞棱边的中点和体心处. LiCl 的结构类型与 NaCl 完全一样,空间群是 $Fm\bar{3}m$. 但在 NaCl 中 Cl^--Cl^- 间距为 3.99 Å $> 2R_{Cl^-}$, Cl^- 离子并未互相接触，而 LiCl 中的 Cl^--Cl^- 间距为 3.63 Å $\cong 2 \cdot R_{Cl^-}$, 可以认为 Cl^- 离子已构成密堆结构.

许多碱金属的卤化物,还有 9-4-2 节所述尖晶石结构，以及许多 MX 型的共价化合物，都是含有间隙原子的密堆结构，但其中许多结构的X原子或离子并不一定要互相接触. 除 NaCl 外,还可举出的典型例子是 NiAs 型、反氟石型(如 Li_2O)、闪锌矿和纤锌矿型及 SiC 的结构. NiAs 是八面体间隙中有原子的六角密堆结构的典型例子. As 构成堆垛方式为 $AB(A)$ 的六角密堆结构；Ni 位于 As 的八面体间隙即C位置处:



由于 Ni 位于 6_3 螺旋轴上,又相对于 $m[001]$ 镜面对称分布，NiAs 的空间群仍为 $P6_3/mmc$. Li_2O 具有反氟石型结构，空间群为 $Fm\bar{3}m$, 其中 O^{--} 占据 CaF_2 中 Ca^{++} 的位置,即立方密堆结构；Li^+ 占据 CaF_2 中 F^- 的位置,即四面体间隙位置. 闪锌矿与纤锌矿中的 S 分别构成立方密堆 (ABC) 与六角密堆 (AB) 结构，Zn 则位于四面体间隙，但仅有规律地占据一半四面体间隙的位置. 闪锌矿可表为 $AaBbCcAa\cdots$, 这里大写字母 A,B,C 表示S原子的堆垛顺序，小写字母 a,b,c 则表示 Zn 原子所占四面体间隙的类型. 纤锌矿则可表为 $AaBbAa\cdots$. 在这两种情况下，间隙原子较之大原子的位移量都是 $\left(0,0,\frac{3}{4}c_0\right)$. 闪锌矿的空间群是 $F\bar{4}3m$, 纤锌矿的空间群是 $P6_3mc$. SiC 可以看作是在 Si 的密堆结构的四面体间隙中填以C而得，Si 原子和C原子由共价键紧密结合在一起，组成一个层状单元. 根据层的堆垛方式不同，可以生成类型繁多的多型体,除了纤锌矿型结构 ($2H$) 的 α-SiC 和闪锌矿型结构 ($3R$) 的 β-SiC 外，最常见的多型体是 $6H$ (Жданов 符号为 33), $15R((32)_3)$, $4H(22)$ 和 $21R$ 等. 迄今已发现的一百多种多型体大都可以看作是由这些多型体衍生出来的. 单就一种原子而言，SiC 的多型体可显示表 9-4 中所列七种空间群的对称性,但由于第二种原子的存在,对称性降低了,使 SiC 的空间群限于 $P6_3mc$, $P3m1$ 和 $R3m$ 三种,它们既无水平镜面，又无对称中心.

9-5-5 合金中的密堆结构

过去人们对具有层状结构的 SiC, ZnS, CdI_2 等化合物中密排层的长程有序排列进行过详细的研究，近来又对金属与合金的密堆结构中由于有序化产生的长程有序开展了不少工作，可参看文献[11]中列举的例子. 这里仅举 β 相合金中马氏体的结构为例讨论如下.

许多以 Cu, Ag, Au 和 Ni 为基的合金在高温生成 β 母相,其结构类型决定于合金的成分与温度等条件,可能是无序的 A2 型(即体心立方的 α-Fe 型), 有序的 B2 型(即

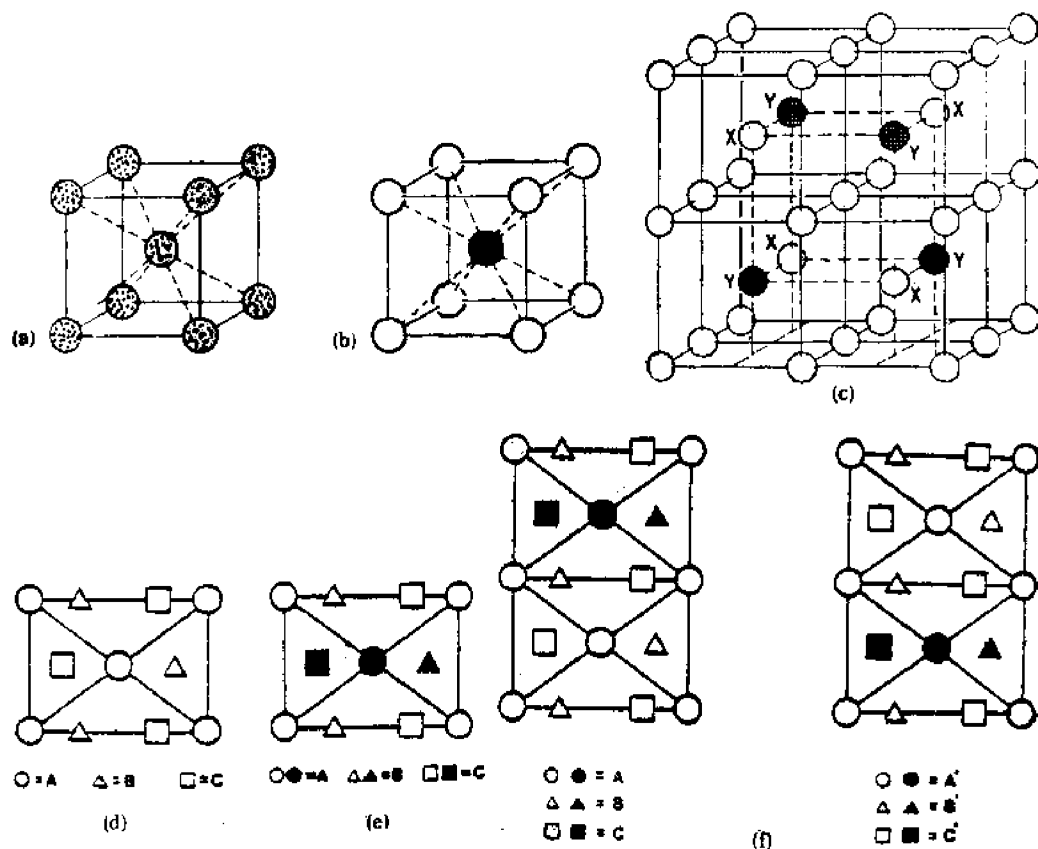


图 9-15 β 母相的结构及马氏体基面上原子的排列. (a) 无序母相; (b) B2 型母相; (c) $D0_3$ 型母相. X与Y位置为不同类原子占据; (d) 无序母相转变成的马氏体的基面; (e) B2 型母相转变成的马氏体的基面; (f) $D0_3$ 型母相转变成的马氏体的基面

CsCl 型)和有序的 DO_3 型,分别见图9-15 (a),(b) 和 (c). 其中 DO_3 型结构是面心立方点阵,它的晶胞的边长为 B2 型结构的晶胞边长的两倍,由八个 B2 型结构的晶胞组成,但这八个 B2 型结构的体心处的位置被分成了互相错开的两组,各由不同种类的原子占据. 当合金降温至 M_s 点以下时,发生马氏体相变. 马氏体相变过程中结构的改变包括下列两部分: 第一部分是母相(110)面的原子略微调整位置,形成近乎密排的原子层,见图 9-15(d),(e) 及 (f). 但这样得到的原子层并不是同类原子的严格密排层,有些还是异类原子的有序排列层,因而不具备 $6/mmm$ 的对称性,仅具有 mmm (正交晶系)的对称性. 第二部分是相邻的这些原子层互相沿母相的$[1\bar{1}0]$方向(即马氏体相的 a_M 方向)略微位移,同时相应调整层间距,形成密堆结构. 密堆结构中各原子层可用 A,B,C,A'、B',C' 标记. B 层相对于A层,C层相对于B层,都是沿 a_M 方向位移大约 $a_M/3$; 带撇的层相对于不带撇的层则还有一个位移 $b_M/2$. 这是因为,对于 $D0_3$ 型母相而言,相邻的(110)面原子,除了沿$[1\bar{1}0]$方向有位移之外,沿[001]母相方向也有一位移 $c/2$,因而当它转变成的马氏体的相邻的基面也有一位移 $b_M/2$,致使其堆垛序列中带撇的与不带撇的字母交替出现. 对于无序的和 B2 型的母相则没有位移 $b_M/2$. 这样的密堆结构的最低对称性是 $m[010]_M$ (单斜晶系). β 相合金的马氏体有些什么可能的堆垛方式,可仿照 9-5-2 节的方法推导;它们具有什么对称性,可仿照 9-5-3 节的方法求出. 已发现由无序或 B2 型母相转变成的马氏体有 $2H(AB)$ $4H(ABAC)$, $3R(ABC)$和 $9R(ABCBCA$-

CAB) 四种，这里的大写字母H或R只代表堆垛方式，并不代表堆垛结构的点阵类型. 已发现的由 $D0_3$ 型母相转变成的马氏体有 $2H(AB')$, $4H(AB'AC')$, $6R(AB'CA'BC')$ 和 $18R(AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB')$和 $18R_2(AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC'AB'AB')$ 五种.

§9-6 以 SiO_4 四面体为基本单元的结构[6,7,12]

Si—O 键介乎共价键与离子键之间，硅离子 Si^{4+} 位于4个氧离子 O^{2-} 构成的四面体的间隙中，可简单记为 SiO_4^{4-}，它是阴性的离子团. 以 SiO_4 四面体为基本结构单元的化合物主要是二氧化硅 SiO_2 与硅酸盐. 硅酸盐中还有金属阳离子，甚至阴性的 OH^- 和 F^- 离子. 硅酸盐中最经常出现的离子，它们的半径和氧配位数列于表 9-5.

表 9-5 硅酸盐中常见的某些离子

离 子	半径(Å)	氧配位数	离 子	半径(Å)	氧配位数
Be^{2+}	0.31	4	Fe^{2+}	0.80	6,8
Si^{4+}	0.41	4	Mn^{2+}	0.80	6,8
Al^{3+}	0.50	4,6	Na^+	0.95	6,8
Cr^{3+}	0.63	6	Ca^{2+}	0.99	8
Fe^{3+}	0.64	6	K^+	1.33	8—12
Mg^{2+}	0.65	6,8	F^-	1.36	—
Ti^{4+}	0.68	6	O^{2-}	1.40	—
Zn^{2+}	0.74	4	OH^-	1.53	—

硅酸盐中的阳离子可被其它具有同样电荷和相近尺寸的阳离子取代，甚至几种阳离子同时被另几种价数虽与之各不相同，但总价数与之相等的阳离子置换. 具有相同氧配位数的离子，如 Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^+, Ca^{2+} 等，一般都可互相置换. 不但硅酸盐中的阳离子可互相置换，由于阴性离子 O^{2-}, OH^- 和 F^- 的尺寸相近，它们也可互相统计分布地置换. 上述同构置换使硅酸盐具有可变的多种成分.

在 9-5-4 节中已经指出，直径为 1 的刚球构成的 4 配位的正四面体间隙可容纳直径 ≤0.225 的小球，6 配位的正八面体间隙则可容纳直径≤0.414 的小球. Al^{3+} 与 O^{2-} 的离子半径之比为 0.36，非常接近于由 6 配位间隙向 4 配位间隙转变的临界值 0.3. 因此 Al^{3+} 离子可能进入这两种配位数的位置，有时甚至进入同一种结构的这两种位置. 当 Al^{3+} 的配位数为 4 时，它可以置换 Si^{4+}，这通常是无规置换，而且没有限度. 每用一个 Al^{3+} 置换一个 Si^{4+}，就必须同时用一个 Ca^{2+} 置换 Na^+，或 Al^{3+} 置换 Mg^{2+}，或 Fe^{3+} 置换 Fe^{2+}，等等，以保持结构的电中性.

硅氧四面体可以是互相隔开的，也可以是共顶点(相邻的 SiO_4 四面体共一个氧离子)，其连接方式多种多样. 图 9-16 示硅酸盐中的几种 Si—O 原子团，图 9-17 示硅酸盐中的 Si—O 四面体链和四面体片层. 根据 SiO_4 四面体连接方式的不同，可把硅酸盐分成以下六类.

1. SiO_4 四面体互相隔开的正硅酸盐

例如，橄榄石系列的镁橄榄石 Mg_2SiO_4 (图 9-18)，空间群为 *Pbnm*. 图中用直线

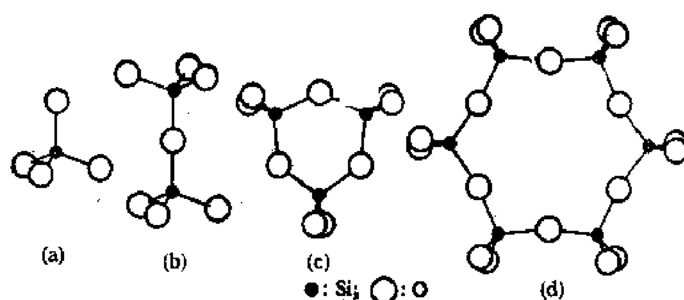


图 9-16 硅酸盐中的几种 Si-O 原子团[7]
(a) 互相隔开的四面体 SiO_4^{4-}; (b) 共一个 O^{2-} 的四面体 $Si_2O_7^{6-}$; (c) 共两个 O^{2-} 的四面体形成的三环 $Si_3O_9^{6-}$; (d) 共两个 O^{2-} 的四面体形成的六环 $Si_6O_{18}^{12-}$. 在图 (c) 与 (d) 中，为了清晰起见，故意把本应重叠的氧离子稍分开.

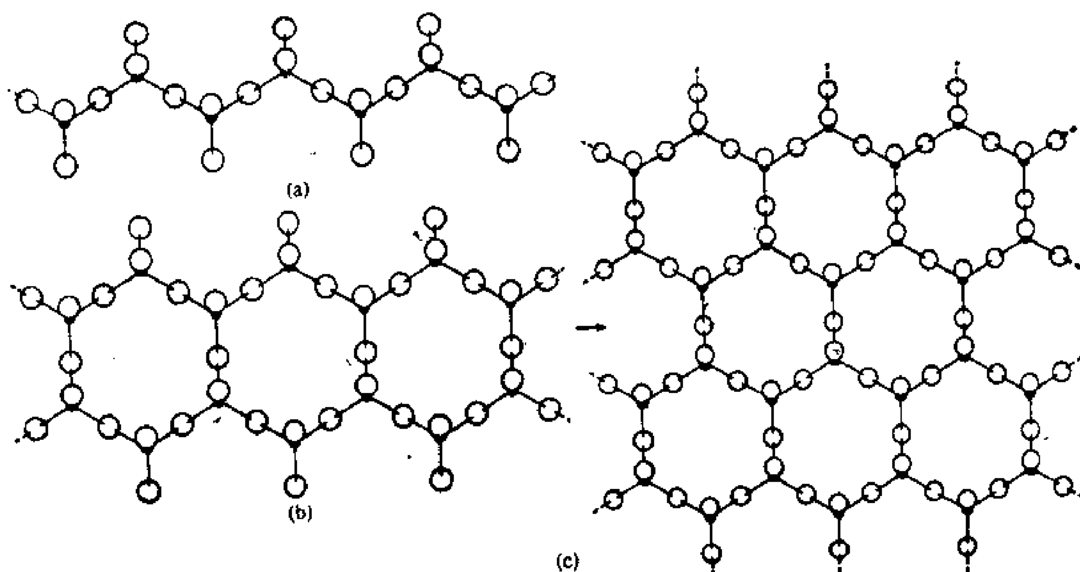


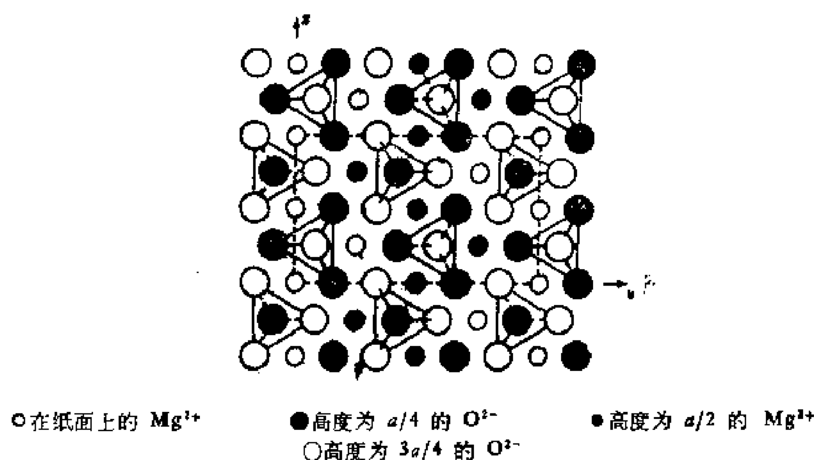
图 9-17 硅酸盐中的几种 Si—O 四面体链和四面体层片[7]（有些氧离子稍位移以显露硅离子）
(a) 单链 $(SiO_3)_n^{2n-}$; (b) 双链 $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$; (c) 层片 $(Si_4O_{10})_n^{4n-}$

段框出的 SiO_4 四面体互不相连，其尖顶交替地朝上朝下. Mg^{2+} 位于 6 个 O^{2-} 构成的八面体间隙中. 互相隔开的 SiO_4 四面体正是靠这些 $O^{2-}—Mg^{2+}—O^{2-}$ 键连接起来的. 从这个意义上说，橄榄石结构可描述为 SiO_4 四面体与 MgO_6 八面体堆垛而成. 另一方面，单考虑氧离子，它们大致成六角密堆结构. 所以也可以把橄榄石描述为密排的氧离子和在其四面体间隙中的硅和在其八面体间隙中的 Mg^{2+}，而 Mg^{2+} 则可部分地被 Fe^{2+} 或 Mn^{2+} 置换. 若镁橄榄石中的 Mg^{2+} 换成了 Fe^{2+} 或 Mn^{2+}，就得到铁橄榄石或锰橄榄石.

由于 O^{2-} 的半径远大于硅酸盐中阳离子的半径，许多硅酸盐中的氧都构成密堆结构.

除橄榄石外，还有分子式为 $A_3^{2+}B_2^{3+}Si_3O_{12}$ 的石榴石，以及其它一些正硅酸盐，也含有互相隔开的 SiO_4 四面体. 石榴石的空间群是 $Ia\bar{3}d$，其分子式中的 B^{3+} 可以是 Al^{3+}，其氧配位数为 6; A^{2+} 则可以是氧配位数为 8 的 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, 或 Mn^{2+}，分别得到钙铝

榴石，镁铝榴石，铁铝榴石或锰铝榴石． B^{3+} 还可以是 Fe^{3+} 或 Cr^{3+}． 石榴石中的各种同类离子易于互相置换而形成固溶体，使石榴石具有变化范围很大的成分．



○在纸面上的 Mg^{2+}　●高度为 $a/4$ 的 O^{2-}　•高度为 $a/2$ 的 Mg^{2+}
○高度为 $3a/4$ 的 O^{2-}
图 9-18 镁橄榄石 Mg_2SiO_4 沿 x 方向的投影图[7]（在氧四面体中心的硅未绘出）

2. 含 Si_2O_7 原子团的硅酸盐

如果硅酸盐的 SiO_4 四面体不是互相隔开的而是通过若干个共有的氧离子连在一起，那末可能的结构种类就很多，其中最简单的是如图 9-16(b) 所示的共一个 O^{2-} 而形成 $Si_2O_7^{6-}$ 阴离子团的情况．镁黄长石 $Ca_2MgSi_2O_7$ 是含有 $Si_2O_7^{6-}$ 阴离子团的硅酸盐的一个典型例子．这种硅酸盐中的 Si^{4+} 很容易被 Al^{3+} 置换．为了维持电中性，每有一个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换，就同时有一个氧配位数为 6 的 Mg^{2+} 被 Al^{3+} 置换，从而得到分子式 $Ca_2(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{2-x}Al_xO_7)$． 分子式的这种写法强调了具有不同配位数，因而起着不同作用的两种 Al^{3+} 的差别．

3. 环状结构的偏硅酸盐

若每个 SiO_4 四面体有两个 O^{2-} 与相邻的 SiO_4 四面体共有，就可形成成分为 $(SiO_3)_n^{2n-}$ 的环状阴离子团，至今已观察到 $n=3$ [图 9-16(c)] 与 $n=6$ [图 9 16(d)] 的阴性环状离子团．在蓝锥矿（硅酸钡钛矿，）$BaTiSi_3O_9$ 中出现三环，在绿柱石 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ 中发现六环．此外，在 §2-5 中介绍的包头矿 $Ba_4(TiNb)_8O_{16}(Si_4O_{12})Cl$ 中则发现四环．

图 9-19 示绿柱石的结构图，为了清晰起见，SiO_4 四面体用三角形代表，Be^{2+} 和 Al^{3+} 则分别用小圆和大圆代表．图中可清楚看到 Si_6O_{18} 环，这些环由金属阳离子键合在一起．每个 Be^{2+}（其半径较小，为 0.31 Å）周围有四个属于不同六环的 O^{2-}，Be^{2+} 处于这四个 O^{2-} 构成的四面体间隙内；每个 Al^{3+} 周围则有 6 个六环，处于氧八面体间隙中．这些都同金属离子与氧离子的半径比相符合，环就是这样由氧-金属阳离子键结合在一起的．环中不被相邻 SiO_4 四面体共有的氧，除了与 SiO_4 四面体内的一个 Si^{4+} 相连外，还与一个 Be^{2+} 和一个 Al^{3+} 相连，所以这些氧-金属阳离子键的强度是 1/2，刚好满足静电价规则．绿柱石结构中有一个穿过环的中心的大通道，由于通道周围的氧离子的键已经完全

消耗于它的近邻硅上，通道内不可能放置任何离子，但经常发现这些通道内可以放置氦，加热可以排除这些物理吸留的氦而不影响绿柱石的结构。

堇青石 $Al_3Mg_2(Si_5Al)O_{18}$ 与绿柱石的结构一样，但阴性六环离子团中的六分之一的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换而变成离子团 $[(Si_5Al)O_{18}]^{13-}$，$(3Be^{2+}+2Al^{3+})$ 则被 $(3Al^{3+}+2Mg^{2+})$ 置换以保持电荷平衡。堇青石中所有 Al^{3+} 的配位数都是 4，但仍然必须区别作为阳离子的 Al^{3+} 和作为阴离子团的组分的 Al^{3+} 这两种功能，上述分子式已经反映了这种区别。

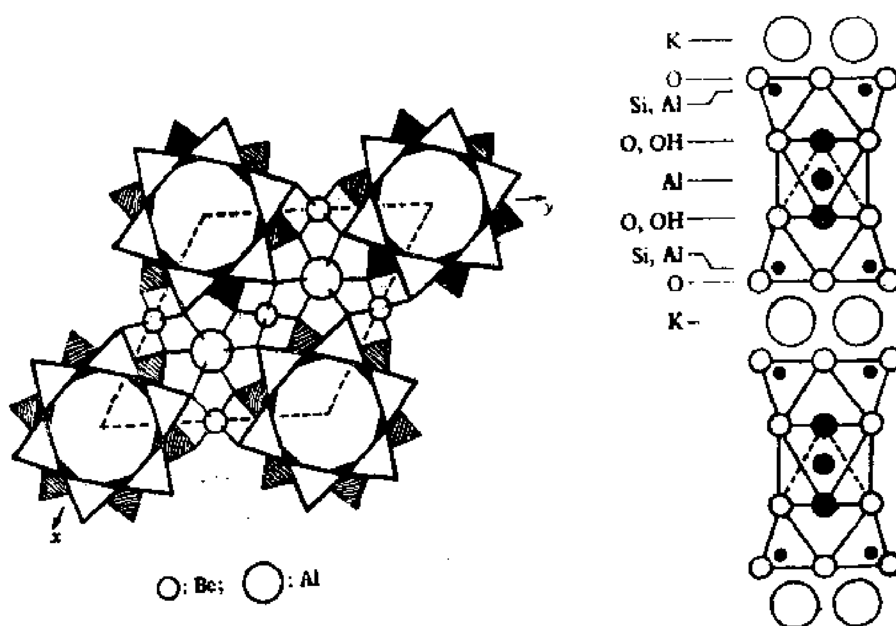


图 9-19 六角结构的绿柱石 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ 在基面上的投影图[7]（高度不同的 Si_6O_{18} 环中的每个 SiO_4 四面体分别用有或无斜线的三角形代表，Be^{2+} 和 Al^{3+} 位于这两组 Si_6O_{18} 六环之间的中平面上）

图 9-20 白云母 $KAl_2(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$ 结构示意图[7]

4. 链状结构的硅酸盐

若无限多的 SiO_4 四面体都是共有两个 O^{2-} 而形成直链，在垂直于链的长度的两个方向上，链与链由氧-金属阳离子键连接，就形成链状结构的硅酸盐。在辉石中发现有如图 9-17(a) 所示分子式为 $(SiO_3)_n^{2n-}$ 的单链。辉石中最简单的结构是透辉石 $CaMg(SiO_3)_2$，这种结构中连接 Si-O 四面体链的金属阳离子 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 分别具有配位数 6 与 8。

在闪石中发现有如图 9-17(b) 所示的分子式为 $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$ 的双链。闪石的结构类似于辉石，但闪石通常含有较多的氢氧根和氟离子，它们是单价的，不直接与硅相连。一个典型的例子是分子式应写为 $(OH,F)_2Ca_2Mg_5Si_8O_{22}$ 的透闪石。

当然硅氧四面体还可构成其它形式的，例如氧硅原子比为 5:2 或 17:6 的双链。

5. 层状结构的硅酸盐

如果 SiO_4 四面体中的三个 O^{2-} 与相邻的四面体共有，就可能形成如图 9-17(c) 所

示二维网状结构，其分子式为 $(Si_4O_{10})_n^{4n-}$，图中四面体的尖顶(未共有的 O^{2-}) 都朝纸面上方．云母是典型的层状结构的硅酸盐．

图 9-20 示白云母 $KAl_2(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$ 结构示意图．白云母的空间群是 $C2/c$，$a=5.19$ Å，$b=9.00$ Å，$c=20.10$ Å，$\beta=95°11'$，$Z=4$．1/4 的 SiO_4 四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换，构成 $(Si_3Al)O_{10}^{5-}$ 离子层，这里的 Al^{3+} 的配位数是 4．整个白云母由这些 $(Si_3Al)O_{10}^{5-}$ 层堆垛而得，但相邻层的指向相反，交替地以层中四面体底面对底面和尖顶对尖顶的方式堆垛．当然，这里所谓"尖顶对尖顶"并不是正对着，而是互相错开．氢氧根离子 OH^- 位于图 9-17(c) 所示未被共有的 O^{2-} 构成的六边形中心，与它们一起形成密排 $(O^{2-}+OH^-)$ 层．这样两层互相错开的尖顶对尖顶的层之间就形成了许多由四个 O^{2-} 与两个 OH^- 构成的八面体，Al^{3+} 就处于这八面体中心，配位数为 6，把两层 $(Si_3Al)O_{10}^{5-}$ 紧紧地连接在一起．在底面对底面的两层 $(Si_3Al)O_{10}^{5-}$ 中间则是 K^+，它有 12 个氧近邻．每个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换之后，就这样通过引入一个 K^+ 以维持电中性．

其它常见的云母的结构可由白云母的结构演变而得．在金云母 $KMg_3(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$ 中，白云母的配位数为 4 的 Al^{3+} 不变，配位数为 6 的八面体间隙中则不是 Al^{3+} 而是 Mg^{2+}．在珍珠云母 $CaAl_2(OH)_2(Si_2Al_2)O_{10}$ 中有一半的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换，K^+ 则相应地被 Ca^{2+} 置换以维持电中性．

云母中同构置换现象非常普遍，以致上述理想成分的云母很少见．Si^{4+} 可被 Al^{3+} 置换；配位数为 6 的八面体间隙位置中可以是下列阳离子：Al^{3+}，Fe^{3+}，Fe^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+} 和 Li^+；在 12 个氧之间通常是 K^+，但也可以是 Na^+ 或 Ca^{2+}；OH^- 则可被 F^- 置换．

除了云母外，滑石 $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$，还有粘土矿如高岭土 $Al_2(OH)_4Si_2O_5$，也是由 $Si_4O_{10}^{4-}$ 层堆垛而得．由于每一层都具有六角对称性，使得整个层状晶体也具有近六角对称性．另外，因为层之间的键合力比较弱，使这类晶体易于解理．

6. 框架结构

如果 SiO_4 四面体中每个 O^{2-} 都由两个四面体共有，就形成分子式为 SiO_2 的框架结构．最简单的这类结构就是各种变体的二氧化硅．二氧化硅有下列三种形式，它们各在下列温度范围是稳定的：

石英：低于 870℃，

鳞石英：870—1470℃，

方石英：1470℃以上．

每种形式又有 α 与 β 两种变体．理想的立方 β 方石英（高温变体）的结构示于图 9-21．硅占据金刚石结构中碳的位置，或者说，占据闪锌矿结构（图 9-5）中 Zn 与 S 的位置；氧则在一对硅的连线的中点．这样，每个硅的周围都是四个氧，位于这些氧构成的正四面体的中心；而氧则为两个四面体所共有．在实际的 β 方石英中，氧稍偏离一对硅的连线，以致每个氧的两支键不在一条直线上．

鳞石英结构与纤锌矿结构的关系同方石英结构与闪锌矿的关系一样，把纤锌矿中的锌与硫都换成硅，在每一对硅的中点放一个氧，就得到理想的鳞石英结构．

图 9-22(a) 表示 β 石英的结构，其中 SiO_4 四面体连成螺旋链．在一个晶体中，它们或者全是右旋的(空间群 $P6_222$)，或者全是左旋的(空间群 $P6_422$)．六角晶系的 β 石英

是高温变体，在 870℃到 870℃之间是稳定的，在 573℃以下它转变成三角晶系的α石英(空间群 $P3_221$ 或 $P3_121$). α石英与β石英的关系可从图 9-22(b)得到理解．为了清晰起见，图 9-22(b) 仅绘出了 Si^{4+} 的位置. O^{2-} 则围绕着 Si^{4+} 构成 SiO_4 四面体，而且每个 O^{2-} 由两个四面体共有．由图 9-22 可见，α石英是把β石英略微畸变而得，但并不改变 SiO_4 四面体连接的方式．正因为α石英与β石英之间的相变只需要原子略微位移，它们在 573℃ 就能以极高的速率互相转变．如在 5-4-5 节中所述，方石英的高温变体与低温变体（空间群 $P4_12_12$）之间的相变也只需要原子略微位移；鳞石英几种变体之间也是这样．因此，方石英的几种变体之间，鳞石英的几种变体之间的相变也是可逆的而且速率很快．反之，石英、鳞石英与方石英相互之间转变的

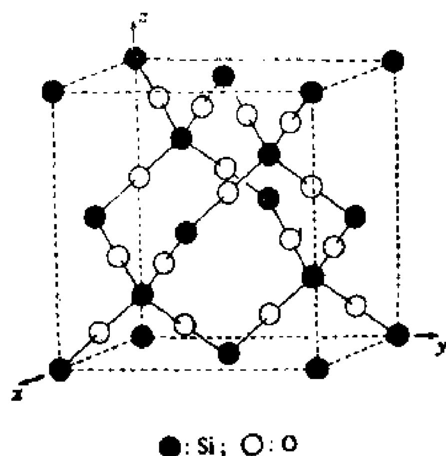


图 9-21　理想的立方β方石英的结构[7]

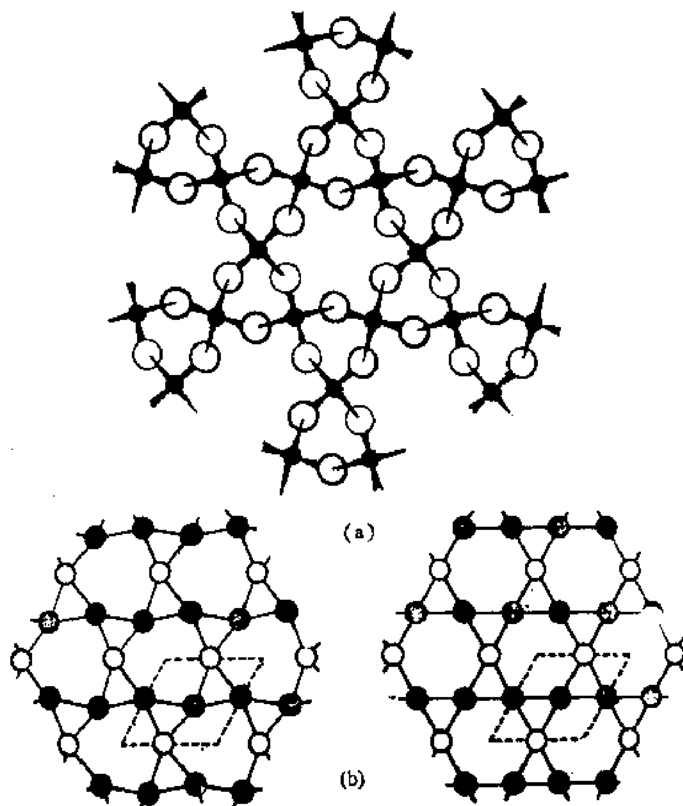


图 9-22　α与β石英的结构．(a) β 石英的结构[6]．小实心圆代表硅，氧位于距纸面不同的高度，最靠近读者的氧用线条最粗的圆圈代表．每个原子沿纸面法线方向隔一定间隔重复一次，所以图中的 Si_3O_3 环代表螺旋链；(b) α 石英(左)与β石英(右)中硅原子的投影位置[7]

速率则很慢．因此，在室温可观察到石英、鳞石英和方石英三者的低温变体．

显然，对硅氧比恰为 1:2 的框架结构，电中性的要求不允许再添加金属离子形成硅酸盐．但如果二氧化硅中的一部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换，就必须引入金属阳离子来维持电中

性而形成硅酸盐．例如，把β鳞石英中一半的 Si^{4+} 用 Al^{3+} 置换，再引入适当的碱金属离子以维持电中性，就得到硅酸盐六方钾霞石 $K(AlSi)O_4$ 和霞石 $Na_3K(Al_4Si_4)O_{16}$．三斜霞石 $Na(AlSi)O_4$ 与β方石英的关系，还有锂霞石 $Li(AlSi)O_4$ 与β石英的关系，也是这样的．

SiO_4 四面体构成的框架结构不限于上述三种基于石英、鳞石英和方石英的结构，其它框架结构还有矿物学上最重要的硅酸盐长石，它是构成岩石的最重要的矿物．典型的例子是正长石 $K(AlSi_3)O_8$，钠长石 $Na(AlSi_3)O_8$ 和钙长石 $Ca(Al_2Si_2)O_8$．有趣的是，钠长石与钙长石可以完全互相固溶，虽然 Na^+ 与 Ca^{2+} 的价数不同；但正长石与钠长石却难于固溶，虽然 K^+ 与 Na^+ 化学性质相近．这是由于 Na^+ 与 Ca^{2+} 的半径相近，但 Na^+ 与 K^+ 的半径相差很大，见表 9-5．

另一类框架结构硅酸盐是沸石，它的特点是有较多宽的通道，阳离子和水分子等常位于这些通道内．这些水分子很松地键合在晶体内，它可通过加热排除而不破坏结构．水分子还可被其它中性分子(如氨、汞、酒精或碘)取代，只要这些分子不太大．因此，沸石可作为分子筛，只让小分子渗透．沸石中的阳离子也可交换而不破坏整体结构，常用的方法是把晶体浸入适当的盐溶液中．沸石的这一特性可用来软化水．

以上介绍了以 SiO_4 四面体为基本结构单元的化合物(主要是硅酸盐)的晶体结构．还有些其它的化合物也是以四面体为基本结构单元的，这些四面体以不同方式共有不同数量的顶点，可得到多种多样的结构类型．此外，还有些结构中是相邻的四面体共有一个棱边．9-5-4 节中介绍的反萤石型结构的 Li_2O 即为一例．Li^+ 位于四个 O^{2-} 构成的四面体间隙中，相邻的 LiO_4 四面体共棱边．

除了以上介绍的基本单元为四面体的结构外，另有许多化合物的基本结构单元是八面体．例如，9-2-2 节中介绍的分子式为 BX_3 的 ReO_3 型结构的基本单元就是 BX_6 八面体．六个大的阴离子X构成八面体，小的阳离子则位于八面体间隙，这些八面体的六个顶都分别由两个八面体共有．若另有较大的阳离子A位于八个这样的八面体构成的间隙中，就得到钙钛矿型结构，见图 9-9(b)．在其它类型的结构中，八面体既可能是共顶的，也可能是共棱的或共面的．如金红石 (TiO_2) 型结构中，TiO_6 八面体先共棱构成八面体链，链与链之间则共顶连接而得到三维结构．此外，还有许多化合物中会有四面体与八面体两者，详见参考文献[6]，§2-5所述包头矿就是一个例子．

§9-7 切变结构[6]

在上一节已经指出，许多晶体的结构可看作是由四面体或/和八面体堆垛而成，堆垛的方式可以是共顶的，也可以共棱、共面的．有些过渡族金属(如 Ti, V, Nb, Ta, Mo 和 W) 的氧化物有许多种多型体，其中有一些分子式具有非化学计量比，如 Mo_5O_{23}, $W_{20}O_{58}$, V_6O_{13}, $Nb_{12}O_{29}$ 等等．近年用X射线衍射结构分析和高分辨电子显微镜观察发现，这些氧化物的基本结构单元仍是 MO_6 八面体，它们以共顶的方式构成 ReO_3 型的块柱，块柱与块柱之间则发生切变而变成共棱连接．块柱的形状与尺寸不同，块柱之间切变的方式不同，就相应地得到不同分子式的氧化物．现举例说明如下．

图 9-23 是 V_6O_{13} 的晶体结构．图中每一个有阴影线的正方形代表一串共顶的正八

面体，它们构成垂直于纸面的八面体链. mn 个(图中 $m=2, n=3$) 这样的链共顶连成一个块柱. 块柱与块柱之间发生切变而变成共棱连接：它们以共水平棱(共有的棱边在纸面上，垂直于链的长度方向)的方式连接成层片；许多这样的层片则以共倾斜棱(共有的棱边对纸面倾斜)的方式连接成三维晶体. 这样，相邻的层片间的切变就有沿链的长度方向的分量，我们就说相邻的层片具有不同的"高度"，在图中分别以粗细不同的线绘出"高度"不同的块柱. 由图可见，mn 个链构成的块柱在图中竖直方向与"高度"不同的块柱共棱相连时，每 mn 个八面体中就有 $2n$ 个顶点是 3 个八面体共有的，因而氧离子数应该较

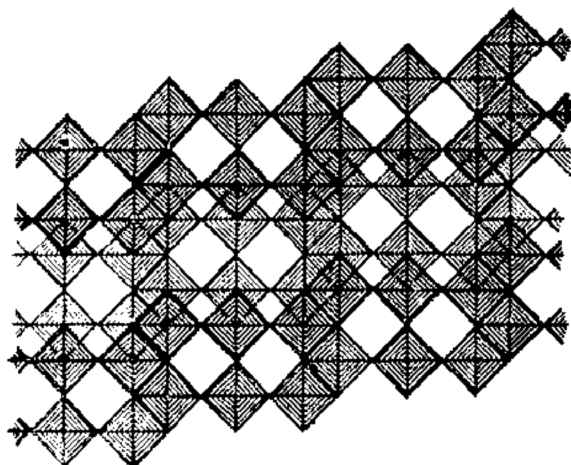


图 9-23　V_6O_{13} 的晶体结构

MO_3 成分所要求的值 $3mn$ 减少 n；另一方面，当这样得到的层片在图中水平方向共棱连接时，每 mn 个八面体中就有 $2m$ 个顶点是相邻的结构共有的，因而氧离子数应该再减少 m 个. 因此，分子式应为 $M_{mn}O_{3mn-m-n}$. 图中 $m=2, n=3$，得到分子式为 M_6O_{13} 的氧化物，例如 V_6O_{13}. 当 $m=n=3$ 时，分子式为 M_9O_{21}，例如 $TiNb_2O_7$. 当 $m=3$，$n=4$ 时，分子式为 $M_{12}O_{29}$，例如 $Nb_{12}O_{29}$ 和 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$.

图 9-24(a) 示出了理想的 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的晶体结构. MO_6 (M 代表 Ti 或 Nb) 八面体沿[010]方向(垂直于纸面的方向)共顶连接成链，每 3×4 个八面体链共顶相连组成一个块柱. "高度"相同的块柱共水平棱相连，"高度"不同的块柱分别用粗细不同的线条绘出，它们共倾斜棱相连. 图 9-24(b) 示出了 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的高分辨电子显微象. 电子束平行于[010]方向入射，试样很薄(厚度约为 50—100 Å)，采用最佳欠焦量(约 900 Å). 在这些条件下，高分辨电子显微象反映三维晶体沿入射电子束方向的二维投影. 对比图 9-24(a) 与 (b) 可见，两者对应得很好：单个 MO_6 八面体链对应于高分辨象中的灰点，每四个八面体链之间的通道对应于高分辨象中的亮点，而不能区分开的共倾斜棱的两个八面体链则对应于高分辨象中的黑点.

图 9-24(c) 示成分接近 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的无序晶体的高分辨电子显微象. 除了已在图 (b) 中观察到的 3 × 4 块柱外，在图 (c) 中还观察到 3 × 3 的块柱，这使氧化物中氧的含量较之分子式 $M_{12}O_{29}$ 更低.

Nb_2O_5 有许多分子式和结构不同的多型体，它们是由不同尺寸的、由 NbO_6 八面体共顶连成的块柱以不同的共棱方式构成的不同的切变结构. 图 9-25 示出了高温型氧化铌 H-Nb_2O_5 的晶体结构. 细线绘出的 3 × 5 的 NbO_6 块柱共水平棱连接成二维无限的层片，层片之间由粗线绘出的 3 × 4 的块柱连接，连接方式是共倾斜棱. 因此，粗线与细线绘出的块柱"高度"不同. 如果这些块柱之间都是共顶连接，平均每 3 × 5 + 3 × 4 = 27 个 NbO_6 八面体就应该有 27 × 3 = 81 个氧. 但在 3 × 4 的块柱中，有 (2 + 4)×2 个氧是 3 个八面体共有的，在 3 × 5 的块柱中有 (3 + 4) × 2 个氧是 3 个八面体共有，使得每 27 个八面体中氧的数目比分子式 NbO_3 要求的值减少 13 个. 另一方面，平均每 27 个

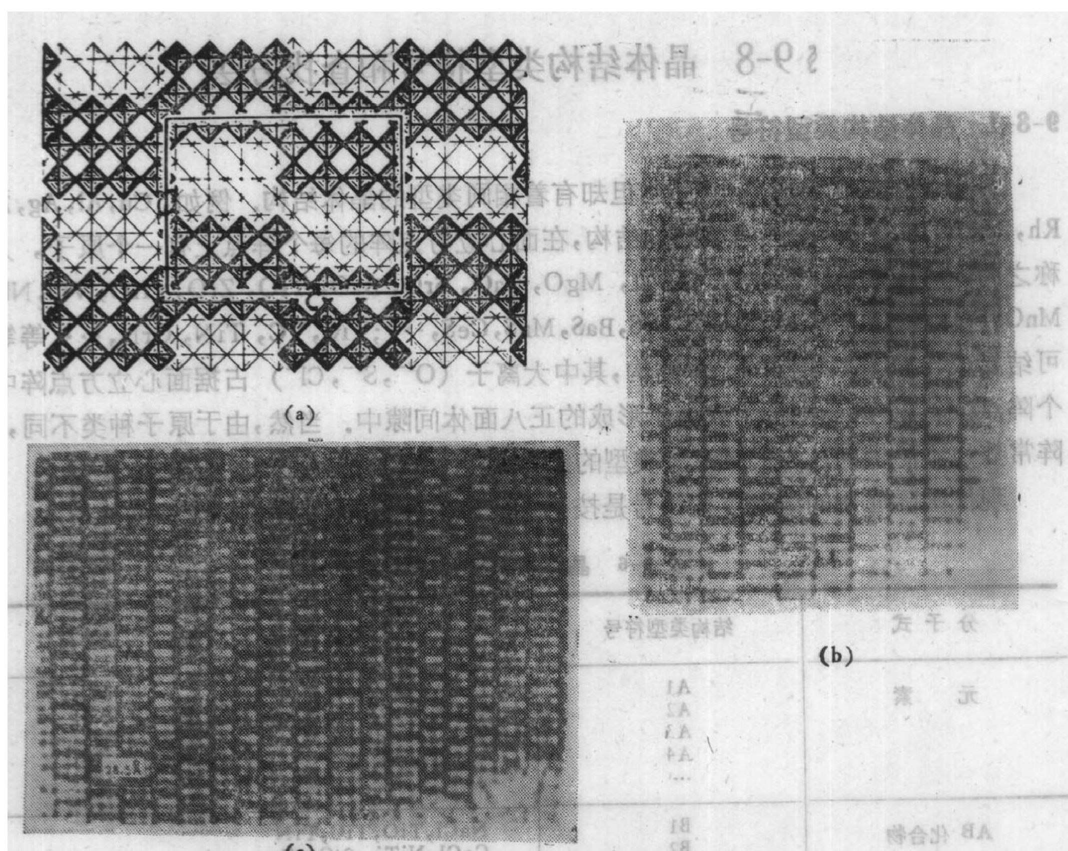


图 9-24 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的晶体结构和高分辨电子显微象. (a) 理想的 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的晶体结构;
(b) $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的高分辨电子显微象; (c)成分接近 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$
的无序晶体的高分辨电子显微象

八面体就形成一个四面体间隙(在图中用实心黑圆标出),其中可规则地放置金属原子.

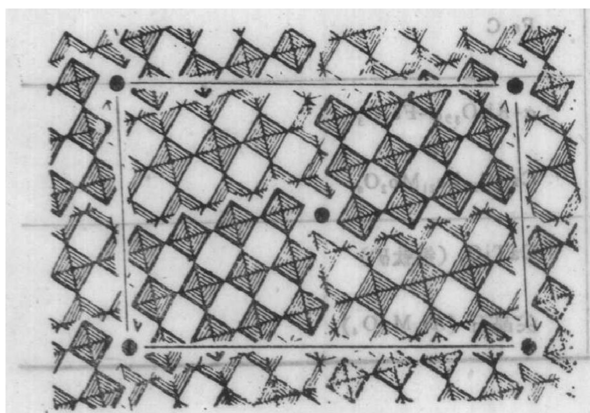


图 9-25 H-Nb_2O_5 的晶体结构

对 H-Nb_2O_5 而言,这些四面体间隙中都是 Nb,使分子式中 Nb 的数目应增加 1 个,同时这 4 个构成四面体的氧仅为一个八面体所有,使分子式中氧的数目增加 2. 因此,图 9-25 所示结构的分子式应为 $Nb_{28}O_{70}$,相应于 Nb_2O_5.

由上文可见,3 × 4 的块柱如图 9-24 的方式构成的切变结构是 $Nb_{12}O_{29}$;3 × 4 和3 × 5的块柱如图 9-25 的方式构成的切变结构是 $Nb_{25}O_{70}$, 即高温的 H-Nb_2O_5. 此外, N-Nb_2O_5 是由 4 × 4的块柱构成的切变结构,其分子式为 $Nb_{32}O_{80}$. 当一个晶体内不同区域具有不同的切变结构时,就得到种类更多的非化学计量比的化合物,它们都可以是结构完整的晶体.

§9-8 晶体结构类型符号和查找方法

9-8-1 晶体结构类型符号

许多晶体的化学成分虽不同，但却有着相同类型的晶体结构．例如，Cu, Al, Ag, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, γ-Fe 等具有相同的结构，在面心立方点阵的每个阵点上有一个原子，人们称之为Cu 型或 A1 型结构．又如，MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, ZrO, HfO, VO, NbO, MnO, FeO, CoO, ···; MgS, CaS, SrS, BaS, MnS, CeS, ···; TiC, VC, TiN, CrN, ··· 等等都可结晶成与 NaCl 相同的晶体结构，其中大离子（O^{2-}, S^{2-}, Cl^-）占据面心立方点阵中每个阵点位置，小离子则位于大离子形成的正八面体间隙中．当然，由于原子种类不同，点阵常数也不尽相同．人们把这种类型的结构称为 NaCl 型，或 B1 型结构．

现代国际通用的结构类型符号是按化学成分来分类的，现举例列于表 9-6．

表 9-6 晶体结构类型符号举例

分子式	结构类型符号	举例
元素	A1	Cu, Ag, Au, β-Co
	A2	W, Cr, α-Fe, 高温 βCu-Zn
	A3	Mg, Zn, Cd, α-Co
	A4	金刚石，Si, Ge
	···	···
AB 化合物	B1	NaCl, TiO, TiC, TiN
	B2	CsCl, NiTi, β'Cu-Zn
	B3	闪锌矿 ZnS, β-MnS, β-SiC
	B4	纤锌矿 ZnS, AlN, CdS, γ-MnS
	···	
AB_2 化合物	C1	CaF_2, Mg_2Si
	···	
	···	
AB_3 或 A_3B 化合物	$D0_3$	BiF_3, $BiLi_3$, Fe_3Al
	···	
	$D0_{11}$	Fe_3C
	···	
A_mB_n 化合物	···	
	$D5_1$	α-Al_2O_3, α-Fe_2O_3
	···	
	$D8_4$	$Cr_{23}C_6$, $Fe_{21}Mo_2O_6$
	···	
三元化合物	···	
	$E2_1$	$CaTiO_3$（钙钛矿）
	···	
	$H1_1$	尖晶石（Al_2MgO_4）
	···	

9-8-2 如何查找晶体结构

人类至今已测定了数以万计的晶体物质的结构．测定晶体结构的论文有一部分载入各国的晶体学杂志，其中最重要的有两种，一种是二次大战前的“Zeitschrift für Kristallographie”，另一种是战后的国际晶体学杂志“Acta Crystallographica”，后者近年又分成 A, B 与 C 三辑．此外，相当一部分测定晶体结构的论文散见于各有关学科的期刊中．直接从浩如烟海的期刊中查找某特定晶体的结构，即使充分利用如“Chemical

Abstracts"、"Physics Abstracts" 或 "Metal Abstracts" 之类的文摘杂志，也是很费时的，而且在许多情况下是不必要的．

为了方便查找晶体结构，国际晶体学会组织编辑了一套叫做 "Structure Reports" 的书．最近一些年，该书每年新编辑一卷，登载一年来新发表的有关晶体结构的资料，有的是新测定的晶体结构，有的是对过去已有资料的改进或订正．读者只要知道晶体的结构，就可只看此书而不必看原始文献．例如该书的第 39 卷分成两册出版．第 39A 卷载有 1973 年发表的关于无机物的晶体结构的资料，大致上按纯金属、硼化物、碳化物、……的次序分类编排．第 39B 卷则载有 1973 年发表的关于有机物的晶体结构的资料．每一卷末皆有化合物名称索引、分子式索引和作者索引，便于使用者查找． "Structure Reports" 从第 8 卷(1940—1941 年)开始。它的前身是用德文编写的 "Strukturbericht (结构报告)" 第 I 卷(1913—1928 年)至第 VII 卷(1939 年)，两者的编辑体例是一样的．

另一种载有晶体结构的资料的书是由 R. W. G. Wyckoff 编辑的名为 "Crystal Structures" 的书，此书在 1953 年至 1960 年出了第一版，在 1963—1968 年又出了第二版，共五卷．此书编辑体例与 "Structure Reports" 不同，不是按年代，而是按结构类型编排，即按纯元素、RX 型化合物、RX_2 型化合物、R_mX_n 型化合物、……最后(第 IV 卷与第 V 卷)是有机化合物的次序编排．例如要查 Mg_3N_2 的结构，由目录知 R_mX_n 型化合物列于第 V 章，其中 R_3X_2 型化合物在第 V 章 A 节． Wyckoff 的书中画出了许多结构类型晶体的原子结构的图形．

J. D. H. Donnay 和 Helen M. Ondik 编辑的名为 "Crystal Data, Determinative Tables" 的书分两卷出版，第 I 卷是 "Organic Compounds (有机化合物)"，包括含碳的物质，第 II 卷是 "Inorganic Componnds (无机化合物)"．此书是按晶系，在每一晶系内则按点阵参数或其比值递增的顺序列表：对三斜、单斜与正交晶系按 c/a 与 b/a 递增的顺序，对四方、三角与六角晶系按 $\frac{c}{a}$ 递增的顺序，对立方晶系则按 a 递增的顺序．对每一种晶体，第一行载有轴比、轴间夹角、晶胞尺寸、空间群或衍射符号、每个晶胞分子数、晶体结构测定的情况(定量测定、定性测定或未测定)和密度．随后是化合物名称、分子式、参考文献、晶体结构类型等等．书末附有名称索引与分子式索引，并载有结构类型表，指出了每种结构类型的描述载于 "Strukturbericht" 一书的哪一卷第几页．此书第三版收集了 1966 年底以前的晶体结构的资料共 24000 条．

K. H. Hellwege 主编的、由联邦德国 Springer 出版社出版的手册 "Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik (自然科学与技术中的数据和函数关系)" 新辑第 III 类 (Neue Serie, Gruppe III) 是关于晶体物理学与固体物理学的．其第 6 卷(1971 年)载有元素与金属间相的晶体结构数据，第 7 卷(1971—1980 年)则为无机化合物的晶体结构数据．这套书的说明部分是英文与德文对照写的，但表格中的文字是德文．

粉末衍射标准联合委员会 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 收集了约 28000 种无机物晶体、约10 000 种有机物晶体(截至 1980 年止)的粉末衍射花样数据，编成卡片，称为 JCPDS 粉末衍射库．卡片中还列有该种晶体的空间群、点阵参数以及参考文献等． JCPDS 粉末衍射卡近年每年大约增加 2000 张．

金属材料中常见物相的结构还可从有关的手册，例如参考文献[13—19]中查到.

§9-9 点 阵 丛

9-9-1 基本概念

具有不同空间群对称性的若干种晶体结构中，对称性上等价的原子的相对位置可能是一样的. 如:

例1. 空间群为 $Pm\bar{3}m$(221) 的 B2 型的 CsCl 晶体中，Cl 占据 $1a$ 位置[图 9-26(a)]，Cs 占据 $1b$ 位置[图 9-26(b)]，分别构成简单立方点阵，它们的位置对称性是 $m\bar{3}m$. 空间群为 $Fm\bar{3}m$(225) 的 C1 型的 CaF_2 晶体中的 F 占据 $8c$ 位置[图 9-26(c)]，也构成简单立方点阵，只不过点阵周期是 $a/2$(a 为单胞边长)，位置对称性是 $\bar{4}3m$. 此外，对应于空间群 $Ia\bar{3}$(206) 的 $8a$ 位置$\left(0,0,0;\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$和 $8b$ 位置$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4};\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$的等效点也分别构成简单立方点阵，位置对称性为.3..

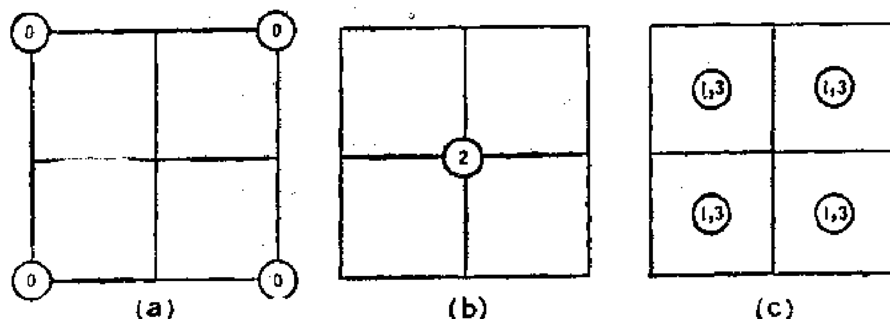


图 9-26 点阵丛 P $Pm\bar{3}m$ a 的若干点构型(图中数字是 z 坐标的分子，分母为 4)

(a) $Pm\bar{3}m$ $1a$,P; (b) $Pm\bar{3}m$ $1b$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}P$;

(c) $Fm\bar{3}m$ $8c$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}P_2$

为了揭示各种晶体结构之间的联系，晶体学家引入了点阵丛的概念. 如上述属于三种空间群的五种 Wyckoff 位置的点构型都属于简单立方点阵丛. 这里所谓点构型是对称性上等效的一组点，由于存在平移对称性，点的个数是无穷多的，不限于图 9-26 中绘出的一个单胞内的点.

一般说来，如果有一种适当的变换，它把某空间群中的某 Wyckoff 位置的点构型变换成属于同一晶族的某空间群中的另一 Wyckoff 位置的点构型，这两个 Wyckoff 位置就属于同一点阵丛. 这里"变换"可以是平移，纯旋转，非纯旋转，均匀的膨胀或各向异性的膨胀，或更一般的仿射变换，……以及它们的乘积，但这种变换不能破坏该晶族的基矢之间的特征关系.

例2. 空间群 $Fm\bar{3}m$(225) 的位置对称性为 $m\bar{3}m$ 的 $4a$ 位置(0,0,0)和 $4b$ 位置

$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，空间群 $F\bar{4}3m(216)$ 的位置对称性为 $\bar{4}3m$ 的 $4c$ 位置 $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$ 和 $4d$ 位置 $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$，与它们对应的点构型都呈面心立方点阵，它们都属于面心立方点阵丛。

例3. 空间群 $Pm\bar{3}m(221)$ 的位置对称性为 $.3m$ 的 $8g$ 位置（$x,x,x;\bar{x},\bar{x},x;\bar{x},x,\bar{x};x,\bar{x},\bar{x};x,x,\bar{x};\bar{x},\bar{x},\bar{x};x,\bar{x},x;\bar{x},x,x$）的点构型是把简单立方点阵丛中的每一点用围绕它的构成立方体的八个点代替而得。$Pm\bar{3}(200)$ 的 $8i$ 位置（对称性 $.3.$），$P432(207)$ 的 $8g$ 位置（对称性 $.3.$），$Fm\bar{3}c(226)$ 的 $64g$ 位置（对称性 $.3.$）都有相同的点构型，它们也属于一种点阵丛．这点阵丛的 Wyckoff 位置中的坐标参数中有一个值（x）可变，我们称这点阵丛的自由度是 1．点阵丛的自由度最多是 3．

230 种空间群的图表中共列有 1731 条 Wyckoff 位置，它们各属于 402 种点阵丛之一．国际晶体学表 A 卷[8]表 14.2 按空间群的顺序列出了每一空间群的每一 Wyckoff 位置所属的点阵丛的描述符号和参考符号．

9-9-2 点阵丛的符号

点阵丛有参考符号和描述符号两者．

由同一点阵丛的若干种 Wyckoff 位置中选一对称性最高者作为该点阵丛的特征空间群的特征 Wyckoff 位置，并以它的符号作为该点阵丛的参考符号．如例 1 中列举的点阵丛以空间群 $Pm\bar{3}m$ 的 $1a$ 与 $1b$ 位置的对称性最高，我们就说 $Pm\bar{3}m(221)$ 是该点阵丛的特征空间群，并取它的 $1a$ 位置为该点阵丛的特征（Wyckoff）位置．这点阵丛的参考符号就是 $Pm\bar{3}m\ a$．同理，例 2 列举的点阵丛的参考符号是 $Fm\bar{3}m\ a$，例 3 列举的点阵丛的参考符号是 $Pm\bar{3}m\ g$．

点阵丛的描述符号的核心部分是大写字母 $C,D,F,I,J,P,\cdots$．C 表示 C 心点阵，坐标为 $0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$．$D$ 表示金刚石型点构型，坐标为 $0,0,0;\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\curvearrowright;\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\curvearrowright$（符号 $\curvearrowright$ 表示把所列坐标循环交换）．F 表示面心点阵；I 表示体心点阵；P 表示简单点阵；J 表示的点构型的坐标是 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\curvearrowright$，相当于从面心点阵中去除简单点阵的点后剩下的点，见图 9-27(a)．

如果待描述的 Wyckoff 位置的坐标较之特征 Wyckoff 位置的坐标有一原点位移，其点阵丛的描述符号就有一表示这位移矢量的前缀．例如，图 9-26(a) 所示位置的描述符号是 P，图 9-26(b) 所示位置的描述符号就是 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}P$．又如，$Fm\bar{3}m$ $4a$ 位置的描述符号是 F，$4b$ 位置的描述符号是 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}F$；$F\bar{4}3m$ $4c$ 位置的描述符号是 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}F$，$4d$ 位置的描述符号是 $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}F$．

图 9-26(c) 所示 Wyckoff 位置较 $Pm\bar{3}m$ $1a$ 或 $1b$ 位置的多重性高些，每个单胞内有 8 个点，需经坐标变换 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}/2$，$\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c}/2$ 之后才能与特征 Wyckoff 位置的坐标一致．这 Wyckoff 位置的描述符号就是 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}P_2$，表示原点移动 $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\right.$

$\frac{1}{4}\Big)$，三个基矢都取 1/2 长．描述符号 P_a 表示仅基矢 a' 取 1/2 长，P_{ab} 表示 a' 与 b' 取 1/2 长．

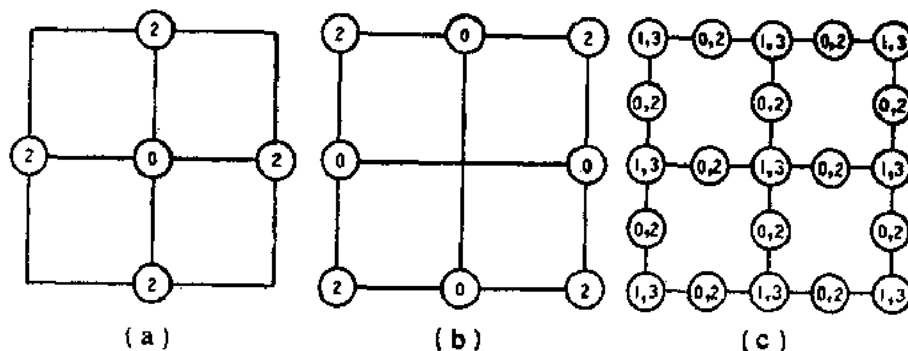


图 9-27　点阵丛 J　$Pm\bar{3}m$　c 的若干点构型(图中数字是 z 坐标的分子，分母为 4)
(a) $Pm\bar{3}m$ 3c, J; (b) $Pm\bar{3}m$ 3d, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}J$; (c) $F\bar{4}3c$ 24d, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}J_2$

图 9-27(b) 与 (c) 分别表示描述符号为 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}J$ 与 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}J_2$ 的 Wyckoff 位置．J 之前的数代表原点平移量，J 的下标 2 表示基矢减为 1/2．

对于自由度不为零的点阵丛，其描述符号的核心部分之后为位置组符号．如 9-9-1 节中例 3 所述点阵丛的描述符号为 $P8xxx$，表示用构成立方体的 8 个点代替简单立方点阵丛 P 中的一个点而得，这 8 个点与坐标为 x, x, x 的点在对称性上等效．

点阵丛的描述符号依赖于坐标的选取，一个点阵丛可有多个描述符号，这是它的缺点．但在多数情况下可由描述符号立即知道该点阵丛的点构型．描述符号还可表示出不同点阵丛之间的联系(如点阵丛 P 与 $P8xxx$)，提供有关反射条件的信息．

9-9-3　点阵丛的概念在晶体结构描述中的应用

利用点阵丛的概念可以较简洁地描述晶体结构，揭示各种晶体结构之间的联系．例如，空间群为 $Fm\bar{3}m$(225) 的 B1 型的 NaCl 晶体中 Na 占据 $4a(0,0,0)$位置，Cl 占据 $4b\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ 位置，它们都属于面心立方点阵丛，参考符号为 $Fm\bar{3}m$　a，描述符号分别为 F 和 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}F$，每个单胞有 4 个 NaCl 分子，可表述为：

NaCl 型结构　　　Na_4Cl_4　　　$F; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}F = P_2^F$

这里 P_2^F 表示点阵丛 F 与 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}F$ 可看作是由基矢减为 1/2的简单立方点阵丛 P_2 分裂而得．同理可用点阵丛简洁地描述下列结构(见表 9-7)：

图 9-15(b) 所示 B2 型的 CsCl 结构，

图 9-5 所示 B3 型的闪锌矿结构，

图 9-1 所示 C1 型的萤石结构，

图 9-15(c) 所示 $D0_3$ 型的 BiF_3 结构，

9-2-2 节所述 ReO_3 型结构，

图 9-9 所示 $E2_1$ 型的立方钙钛矿型结构。

表 9-7　用点阵丛描述的若干结构类型

结构类型	一个单胞内的成分	用点阵丛描述
A1 型	Cu_4 或无序 $AuCu_3$	F
A2 型	W_2	I
A4 型	Si_8	D
B1 型	Na_4Cl_4	$F;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}F=P_2^F$
B2 型	CsCl	$P;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}P=I^P$
B3 型	Zn_4S_4 (闪锌矿)	$F;\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}F=D^F$
C1 型	Ca_4F_8	$F;\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}P_2$
$D0_3$ 型	$Bi_4F_4F_8$	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}F;\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}F;P_2$
ReO_3 型	ReO_3	$P;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}J$ 或 $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}P;J$
$E2_1$ 型	$CaTiO_3$	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}P;P;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}J$ 或 $P;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}P;J$
$L1_2$ 型	有序 $AuCu_3$	$P;J=F^P$
$NbSbF_6$	$Sb_4Nb_4F_{24}$	$F;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}F;\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}J_2x=P_2^F;\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}J_2x$
K_2NaFeF_6	$K_8Fe_4Na_4F_{24}$	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}P_2;F;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}F;\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}J_2x=\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}P_2;P_2^F;\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}J_2x$
K_2PtCl_6	$K_8Pt_4Cl_{24}$	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}P_2;F;\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}J_2x$

表 9-7 中 $P;\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}P=I^P$ 说明 B2 型结构是把体心立方点阵分裂成两套简单立方点阵而得；每一点阵各为一种原子所占据。$F;\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}F=D^F$ 说明 B3 型闪锌矿结构是把金刚石点构型分裂成两套面心立方点构型而得。对比 ReO_3 型和 $E2_1$ 型结构的描述可知，把 $E2_1$ 型钙钛矿中 Ca 所占据的位置空着，就得 ReO_3 型结构。同理，把钙钛矿中 Ti 所占据的位置空着，就得 $L1_2$ 型有序 $AuCu_3$ 的结构。对比 A1 型与 $L1_2$ 型结构的描述可知，有序 $AuCu_3$ 的结构是把无序 $AuCu_3$ 的结构的面心立方点阵分裂成两套点阵而得到。其中一套为简单立方点阵，为 Au 原子占据；另一套是点阵丛 J，为 Cu 原子占据。

把 ReO_3 型结构中的基矢减至 1/2 并将点阵丛 P_2 分裂成两套面心立方点阵：

$$P\rightarrow P_2^F=F;\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}F\ \text{且}\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}J\rightarrow\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}J_2$$

让这三种位置依次被 Sb，Nb 和 F 占据，就得到表 9-7 中的 $NbSbF_6$ 的结构。表中点阵

从符号 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}J_2x$ 表示该点阵丛有一自由度，F 原子不位于图 9-27(c) 所示理想的 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}J_1$ 位置，其位移方向与 Nb 和 Sb 的不同原子尺寸相适应。类似地，把钙钛矿型结构中的基矢减至 1/2，将点阵丛 P_1 分裂成 F 与 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}F$，并让它们分别由 Fe 与 Na 占据，就得到 K_2NaFeF_6 的结构。若 F 位置被 Pt 占据，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}F$ 空着，就得到 K_2PtCl_6 结构。

以上只举了几个简单的例子．有关点阵丛的概念、描述和应用的更详细的叙述请参看国际晶体学表 A 卷[8]第 14 节及其所引原始文献。最新的资料见文献[20]及其所引文献。

习　　题

1．试对比分析(1) α-Fe 与 CsCl，(2) Cu 与 NaCl 的晶体结构，包括点阵类型，每一阵点代表的原子基团，点群，空间群，对称元素等．

2．空间群 $F\bar{4}3m$ 是 $Fd\bar{3}m$ 的一个子群，试将 $Fd\bar{3}m$ 展开成其子群 $F\bar{4}3m$ 的陪集．

3．绘出 ReO_3 结构的透视图、投影图并辨认其空间群．

4．点阵参数为 $a\neq b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90°$ 的某晶体具有处于下列位置的同一种原子：

0.29,	0.04,	0.22;	−0.29,	−0.04,	−0.22;
0.79,	0.46,	0.28;	0.21,	0.54,	0.72;
−0.29,	0.54,	−0.22;	0.29,	0.46,	0.22;
0.21,	−0.04,	0.72;	0.79,	0.04,	0.28.

试辨认其空间群．在坐标轴的其它放置之下，这空间群的 HM 符号各是什么？

5．试利用弱直积定理(见 3-4-3 节)证明：

(1) $\{Pm\bar{3}m\}=\{P4mm\}\cdot\{\bar{3}\}=\{P4mm\}\cdot\{32\}$;

(2) $\{Pm\bar{3}m\}=\{Pmm2\}\cdot\{23\}$，这里空间群 $Pmm2$ 的 2 次轴沿[110]方向；

(3) $\{Pm\bar{3}m\}=\{R3m\}\cdot\{mmm\}$.

6．试证明：若有垂直于[010]方向的 c 滑移面和垂直于[001]方向的 n 滑移面，则必有沿[100]方向的 2_1 螺旋轴．

7．绘出尖晶石的晶体结构的透视图并分析各种离子相互之间的配置关系．为了绘图清晰起见，请把一个晶胞分成边长为晶胞参数之半的八个小立方单元．

8．CaO 与 CuCl 都是立方晶系晶体，它们都是当 h,k,l 奇偶数混合时系统消光，其 Laue 类皆为 $m\bar{3}m$，每个晶胞内的分子数都是 4 个．

(1)求出它们的衍射符号和可能的空间群；

(2)按照空间群中等效位置的考虑，试初步判断 CaO 与 CuCl 可能的结构类型；

(3)列出这些可能的结构类型的 X 射线衍射结构因子 $F(hkl)$ 的表达式；

(4)已知 CaO 的 X 射线衍射谱中 h,k,l 全为奇数的反射普遍比 h,k,l 全为偶数的反射弱，与之相反，CuCl 的 $h+k+l=4n+2$ 的反射则普遍很弱．试据此初步判断 CaO 与 CuCl 的结构类型和它们的点群与空间群．

提示：空间群 $F432$ 的多重性≤4的等效位置是 $4a$ 432 0,0,0 和 $4b$ 432 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.

9．明矾 $KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 是立方晶系，每个晶胞含 4 个分子；其仅有的系统消光是 k 为奇数时的 $0kl$ 反射，l 为奇数时的 $h0l$ 反射和 h 为奇数时的 $hk0$ 反射．

(1) 求出它的衍射符号、空间群和空间群的点群；

(2)按空间群原理初步推测明矾各种原子可能占据什么位置.

10. 请查找下列化合物的晶体结构并与习题 3,8,9 的分析对比:

(1) ReO_3; (2) CaO; (3) CuCl; (4) 明矾 (Alum)$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

11. 许多纯金属,如 Be,Mg,α-Ti,α-Zr,Zn 和 Cd,都结晶成六角密堆结构,其空间群为 $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$,它的 HM 完全符号是 $P6_3/m2/m2/c$. 每个晶胞内含两个原子,其坐标为(0,0,0)和 $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}\right)$. 若按国际晶体学表所取原点,则原子位置为 $\pm\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right)$. 试问:

(1)六角密堆结构属于什么点阵?每一阵点代表些什么原子?它的点群是什么?它的空间群的 HM 完全符号中各对称元素位于何处?它有没有对称中心?若有,对称中心在何处?

(2)硫化锌还可结晶成纤锌矿结构,具有空间 $P6_3mc(C_{6v}^4)$. 每个晶胞含有两个 ZnS 分子,Zn 与 S 都占据 $2(b)$ 位置:若原点移至 3m. 处,其坐标为 $(0,0,z)$ 和 $\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}+z\right)$,$z_{Zn}=0$,$z_s\cong\frac{3}{8}$.

试问:纤锌矿属于什么点阵?每一阵点代表些什么原子?它的点群是什么?它的空间群 HM 符号中各对称元素位于何处?它有没有对称中心?

(3)试探讨闪锌矿结构与纤锌矿结构的共同点:当 $z_s=\frac{3}{8}$ 且 $\frac{c}{a}=\sqrt{\frac{8}{3}}$ 时,纤锌矿中的 Zn 及其四个近邻 S 原子构成的正四面体与闪锌矿结构中的一样. S 与其四个最近邻 Zn 原子构成的正四面体在两种结构也一样;

(4)试探讨空间群 $P6_3/mmc$ 与 $P6_3mc$ 的母子群关系.

12. (1)堆垛顺序为 (i) $ABCBCACAB$ 及 (ii) $ABCACBAC$ 的结构应如何用 Жданов 符号和 Ramsdell 符号表示?

(2)这两种结构各有什么对称元素?

(3)这两种结构各属何空间群?

(4)这两种结构中的刚球各占有哪些等效位置?

13. (1)推导出 (i) 正序堆垛数 $p=7$,逆序堆垛数 $n=1$ 和 (ii) $p=6$,$n=2$ 的所有可能的密堆结构的 Жданов 符号,并用 $A^+B^+C\cdots$ 的符号和 Ramsdell 符号描述这些密堆结构;

(2)这些结构各有什么对称元素?

(3)这些结构各属何空间群?

(4)这些结构中的刚球各占有哪些等效位置?

14. (1)在面心立方点阵的(111)面上选取两夹角为 120° 的两个最短平移矢量作为六角坐标的基矢 $\boldsymbol{a}_h$ 与 $\boldsymbol{b}_h$,另选面心立方晶胞的体对角线[111]为六角坐标的基矢 $\boldsymbol{c}_h$. 试列出这套六角坐标系基矢 $\boldsymbol{a}_h,\boldsymbol{b}_h,\boldsymbol{c}_h$ 与立方坐标系基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 之间的坐标变换矩阵;

(2)求出面心立方点阵中若干阵点在这两套坐标系中的坐标,并据此说明 A1 型结构就是等径刚球密堆层按 $ABC\cdots$ 顺序的密堆结构.

15. (1)求出 (i) A1 型结构及 (ii) A3 型结构中正八面体间隙和正四面体间隙中心的坐标;

(2)计算出密堆结构中 (i) 正八面体间隙及 (ii) 正四面体间隙内可容纳的小球的最大直径与密堆球直径之比.

16. 指出 Li_2O 晶体中若干个 Li^+ 离子的最近邻 O^{2-} 离子的坐标,说明 Li^+ 位于 O^{2-} 构成的正四面体的中心.

17. SiC 的结构可用类似于 $AaBbCc\cdots$ 的符号描述其堆垛顺序,大写字母代表某一种原子(如 Si)的原子层,小写字母则代表另一种原子(如 C)的原子层.

(1)试举例说明 SiC 中不可能有水平镜面，也不可能有对称中心，但可能有 6_3 螺旋轴；

(2)说明 SiC 可能具有的空间群是 $P6_3mc$, $P3m1$ 和 $R3m$, 并各举一例.

18. 分析橄榄石的对称性，并辨认其空间群.

19. 分析(1)理想的立方 β 方石英，(2)六角 β 鳞石英，(3) β 石英，(4) α 石英的对称性并辨认它们的空间群.

20. 由图 9-23 至 9-25 分析(1) V_6O_{13}, (2) $Nb_{12}O_{29}$ 和(3) $H\text{-}Nb_2O_5$ 的分子式及其对称性，并辨认它们的空间群.

参 考 文 献

[1] 周公度，晶体结构测定，科学出版社，1982 年.

[2] C. W. Bunn, Chemical Crystallography, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., 1961.

[3] H. Lipson and W. Cochran, The Determination of Crystal Structures, Bell, London, 1966.

[4] M. M. Woolfson, An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge Press, London, 1978. 有中译本：X射线晶体学导论，科学出版社，1981 年.

[5] G. Burns and A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, New York, 1978.

[6] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4th ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.

[7] R. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry, 2nd ed., Cambridge Press, London, 1976.

[8] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry, D. Reidel, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.

[9] D. McKie and C. McKie, Crystalline Solids, Nelsen, London, 1974.

[10] J. S. Kasper and K. Lonsdale, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, Kynoch, Birmingham, 1959.

[11] 郭可信，叶恒强，吴玉琨著，电子衍射图在晶体学中的应用，科学出版社，1983 年.

[12] L. Bragg and G. F. Claringbull, The Crystalline State, Vol. IV, Crystal Structures of Minerals, G. Bell and Sons, London, 1965.

[13] P. Villars and L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase, Vol. 1, 2, 3, American Society for Metals, Metals Pork, Ohio.

[14] Metals Handbook, 8th ed., Vol. 8. American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1973.

[15] Smithells Metals Reference Book, 6th ed., Editor Eric A. Brandes, Butterworths, London, 1983.

[16] M. Hansen and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New York, 1958.

[17] R. P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill, 1965.

[18] F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill, 1969.

[19] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, 2, American Society for Metals, Park. Ohio. 1986.

[20] E. Koch and W. Fischer, *Acta Cryst.*, **A41**(1985), 421.

第十章　相变中的群与子群关系

§10-1　引　　言

在有些固态相变中，如无序-有序相变和位移或畸变型相变，相变前后两相的晶体结构很相近，它们的空间群之间常常存在母群与子群的关系．在§4-7中已对晶体学点群间的母子群关系作了简单介绍(见图4-6)，并指出了相变过程中(从对称性高的相转变为对称性低的相)伴随有点对称元素的消失．从空间群的角度分析这些相变，也应存在母子群的关系．空间群的母子群关系已在§8-8中介绍．下面以二维图象为例说明伴随着对称性降低的母子群关系以及在低对称性相中由此而形成的畴结构[1]，目的是弄清一些基本概念，作为讨论三维空间群的母子群关系的基础．

图10-1(a)中的二维图象的平面群是 pm，这些图象除了平移对称 $\boldsymbol{a}$ 及 $\boldsymbol{b}$ 外，还有镜面反映对称关系．在图10-1(b)中，由于图形的改变，平移对称关系不变，但是分界线两侧的图象本身不再有镜面对称，它的平面群 $p1$ 是 pm 的子群．不过，在这种变化过程中失掉的对称元素 m 却再现在分界线上，两侧的图象以此呈镜面反映对称关系．用晶体学术语，两侧的变体(畴)是一对呈镜面反映关系的孪晶．孪晶是指由镜面、旋转轴、对称中心这些点对称元素的操作联系起来的有一定取向关系的一些相同的晶体，尽管它们有时不止两个，还可能是三个、四个或六个．这些孪晶有时也称为取向畴．

图10-1(c)中分界线两侧的图象的平面群都是 pm，与图10-1(a)的平面群无异，但是平移 $\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$．尽管平面群的符号一样，但内容并不相同，原来的平移对称元素 $\boldsymbol{a}$ 在

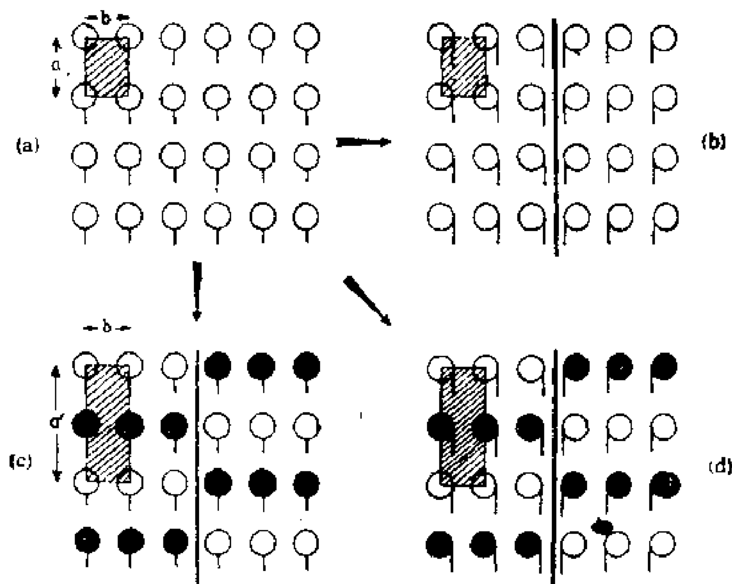


图10-1　相变时对称性降低的三种方式示意图
(a) pm；(b) $p1$，分界线是 m；(c) pm，但 $\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$，分界线是 $\boldsymbol{a}$；
(d) $p1$，$\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$，分界线是 $g=(m,\boldsymbol{a})$

新的图象中不复存在. 图 10-1(c) 中的平移群 ($\boldsymbol{a}'$,$\boldsymbol{b}$) 是原来的平移群 ($\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$) 的子群. 失掉的平移元素 $\boldsymbol{a}$ 再现在分界线上,两侧的图象有相对平移 $\boldsymbol{a}$ 的关系. 晶体学中称这种界面为反相畴或平移畴界面,它是有序化相变的产物.

图 10-1(d) 中图象的平面群是 $p1$, 同时单位平移为 $\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$. 与图 10-1(a)比较, 失掉的镜面 m 及平移 $\boldsymbol{a}$ 结合在一起构成一个滑移反映面 g 再现在界面上,它既不是单纯的孪晶界面,也不是单纯反相畴界面,而是兼而有之,有人称此为平移孪晶界面.

在三维空间群的母子群关系中,情况也类似,但更为复杂. 从上面的二维例子已经可以看出,无论是平移对称元素改变的有序化相变及由此产生的平移畴,还是点对称元素改变的畸变型相变及由此产生的取向畴, 都是平面群(空间群)母子群间对称元素消长的特例. 从这个角度来看,它们都属于满足一定对称关系的畴结构, 而无本质的差别. 但是, 一则考虑到历史上已经形成的这种有关相变及畴的划分, 二则为了使问题简化, 易于理解,下面先分别从平移群和点群的角度讨论有序化及畸变型(位移型)相变,最后再从空间群的角度统一地分析这些相变中的母子群关系以及对称元素的变化.

畴结构在晶体中是常见的, 如孪晶(自然界的晶体中有 20% 以上是带有生长孪晶的)、反相畴、电畴、磁畴等, 因此畴结构的研究日益受到固体物理学工作者的重视. 人们早期使用X射线衍射研究畴结构, 近来则更多地使用透射电镜中的电子衍射实验分析畴结构,用衍衬象方法分析畴界的对称关系,用高分辨结构象方法直接观察畴内及畴界面处原子或原子团的分布,用微束电子衍射研究畴界面的结构.

§ 10-2 无序-有序相变

在高温时固溶体中的溶质原子呈统计性的无序分布.随着温度降低,有些固溶体中的溶质原子常常避免近邻接触,产生短程序,并有可能在临界温度以下产生长程序. $AuCu_3$ 是有序化相变中最著名的例子. 在无序状态, Au 与 Cu 原子统计性地分布在一个面心立方点阵的阵点上,空间群是 $Fm\bar{3}m$. 有序化后, Au 原子的坐标是 0,0,0, Cu 原子的坐标是 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$, 分别形成四个简单立方点阵(见图 10-2). 因此有序的 $AuCu_3$ 具有简单立方点阵(点阵常数仍是 a), 空间群是 $Pm\bar{3}m$.

在这种有序-无序相变中,点群不变,点阵由 F 变为 P. 这是因为原来等价的四个阵点不再是等价的了,从而伴随有平移对称性的减少. 在这四套简单立方点阵中,原来的点阵平移$\langle 100\rangle a$ 仍然存在,但是在它之间的、原来的点阵平移 $\boldsymbol{\tau}_1=\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\,0\right]a$, $\boldsymbol{\tau}_2=\left[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right]a$, $\boldsymbol{\tau}_3=\left[0\,\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]a$ 却不再是简单立方点阵中的点阵平移矢量. Au 原子分布在不同的简单立方亚点阵阵点上,就会形成四个结构相同但阵点位置不同的有序畴,它们之间有三种畴界面,平移矢量分别是 $\boldsymbol{\tau}_1,\boldsymbol{\tau}_2,\boldsymbol{\tau}_3$. 在这种 $F\rightarrow P$ 有序相变中, P 点阵是 F 点阵中的一个亚点阵, P 平移群 $\boldsymbol{T}_P$ 是 F 平移群 $\boldsymbol{T}_F$ 的一个子群:

$$\boldsymbol{T}_F=\left\{1+\left(1,\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)+\left(1,\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)+\left(1,0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)\right\}\boldsymbol{T}_P \tag{10-1}$$

在有序化相变中,不但 Bravais 点阵类型改变,点阵常数也会改变. 在讨论点阵的平

移对称性时就要综合地考虑这两个因素．例如 Fe_3Al 在无序状态下的空间群是 $Im\bar{3}m$，有序化后的空间群是 $Fm\bar{3}m$，点阵常数加倍，$a'=2a$（图 10-3），单从点阵的类型来看，有序化相变 $I\rightarrow F$ 将伴随有阵点数目增多．其实不然，由于点阵常数加倍，原来的 8 个体心单胞中的 16 个阵点在新的面心立方单胞中只剩下四个了．体心立方点阵中的点阵平移矢量 $\tau_1=[1\ 0\ 0]a=\frac{1}{2}[1\ 0\ 0]a'$，$\tau_2=\frac{1}{2}[1\ 1\ 1]a=\frac{1}{4}[1\ 1\ 1]a'$，$\tau_3=\frac{1}{4}[3\ 1\ 1]a'$．不再是新的面心立方点阵中的点阵平移矢量，而它们就是四个有序畴间畴界面上的平移矢量．

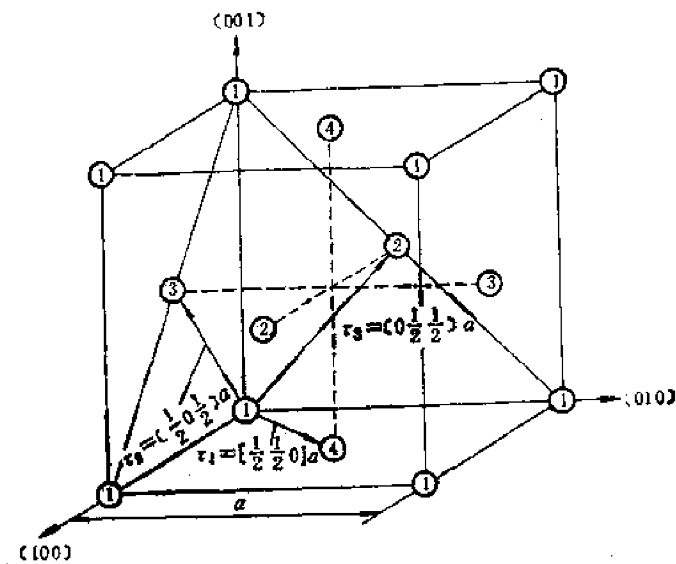


图 10-2 $AuCu_3$ 的有序结构．Au 原子占据①，Cu 原子占据②，③，④简单立方亚点阵，τ_1,τ_2,τ_3 不再是点阵平移

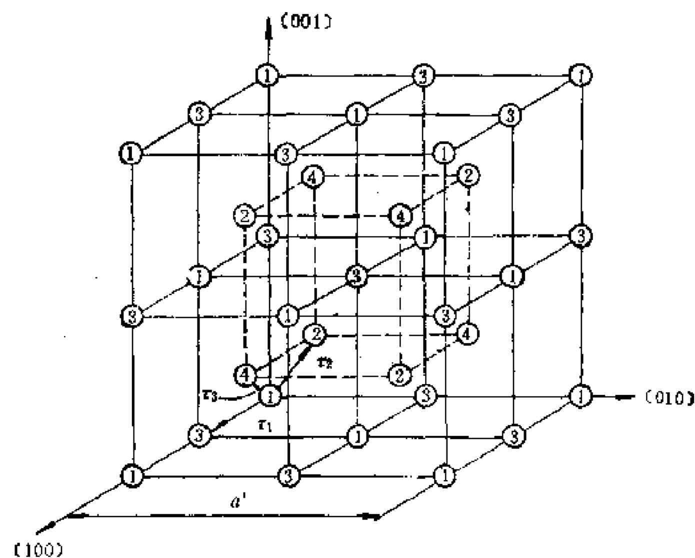


图 10-3 Fe_3Al 的有序结构，Al 原子占据①，Fe 原子占据②，③，④面心立方亚点阵，Al 原子的近邻和次近邻都是 Fe 原子，τ_1,τ_2,τ_3 不再是点阵平移

从上面的两个例子可以看出，有序化相变的结果是：原来的点阵是一个超点阵，其中含若干个同类型的亚点阵，分别由不同类的原子占据。这种亚点阵也就是有序相的空间点阵，它的平移对称群是超点阵的平移对称群的一个子群。显然，原来的一些阵点及点阵平移矢量将会消失，后者将重现在有序畴间的畴界面上。在分析点阵平移对称性变化时，不但要考虑 Bravais 点阵类型，还应考虑单胞体积的变化，即基矢 $(\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}')$ 与 $(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$ 之间的变换：

$$(\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})\boldsymbol{P} \tag{10-2}$$

变换矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的行列式值 $\det(\boldsymbol{P})$ 给出以 $(\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}')$ 和 $(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$ 为基矢的晶胞体积之比，见式 (5-48a)。有序畴的数目应为：

$$s = \det(\boldsymbol{P}) \cdot \frac{\text{无序相单胞内的阵点数}}{\text{有序相单胞内的阵点数}} \tag{10-3}$$

应当指出，平移群之间存在母子群的关系是无序-有序相变的一个必然结果，但并不一定是其全部内容。在这种相变中，点群也可能改变。换句话说，在无序相和有序相的点群间还可能存在母子群的关系。

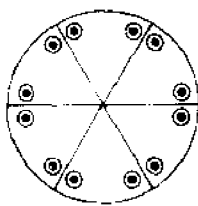


图 10-4　点群 $G = \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$

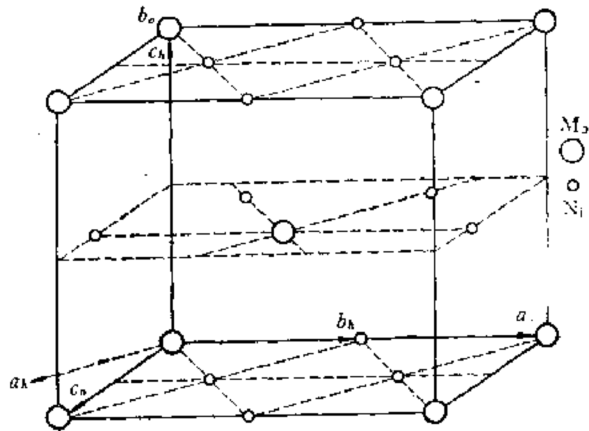


图 10-5　Ni_3Mo 的有序结构

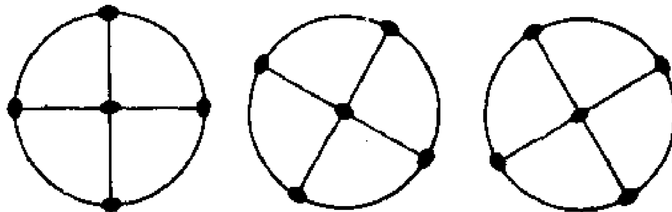


图 10-6　点群 $H = \frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ 的三种取向呈 3 次旋转对称关系

无序时 Ni_3Mo 具有六角密堆结构，点群 $G = \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ (图 10-4)，共有 24 个对称操作(见附录 2)。有序化后，Ni_3Mo 具有简单正交点阵(见图 10-5)。点群 $H = \frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$，

共有 8 个对称操作,见附录 2. 显然, $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的子群,指数是 3. 子群 $\boldsymbol{H}$ 在 $\boldsymbol{G}$ 中的取向有三种可能性, 见图 10-6. 这正是有序化相变后 6 次旋转轴变为 2 次旋转轴中所失掉的 3 次旋转对称关系. 对称操作($3^+[001]$)和($3^-[001]$)属于 $\boldsymbol{G}$ 但不属于 $\boldsymbol{H}$, 群 $\boldsymbol{G}$ 可展开为子群 $\boldsymbol{H}$ 的陪集:

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+(3^+[0\ 0\ 1])\boldsymbol{H}+(3^-[0\ 0\ 1])\boldsymbol{H}$$

这代表三种不同取向的有序畴之间的三次旋转对称关系(见图 10-7).

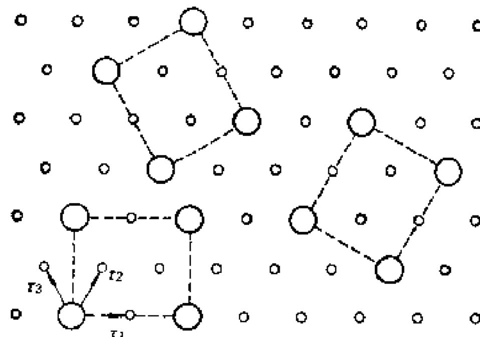


图 10-7 Ni_3Mo 的取向畴(大圆圈是 Mo 原子,小圈是 Ni 原子)的二维示意图,它们之间有 3 次旋转对称关系

从图 10-5 可以看出正交有序相的基矢 $(\boldsymbol{a}_0,\boldsymbol{b}_0,\boldsymbol{c}_0)$ 与六角无序相的基矢 $(\boldsymbol{a}_h,\boldsymbol{b}_h,\boldsymbol{c}_h)$ 之间的关系是

$$(\boldsymbol{a}_0,\boldsymbol{b}_0,\boldsymbol{c}_0)=(\boldsymbol{a}_h,\boldsymbol{b}_h,\boldsymbol{c}_h)\begin{pmatrix}0&0&2\\2&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$$

由于变换矩阵行列式的值为4,两相都是简单点阵,按式(10-3),还会在有序化相变中生成四种平移畴, 它们之间的三种平移关系见图 10-8, 这正是失掉的六角点阵中的三个点阵平移矢量 $\boldsymbol{\tau}_1,\boldsymbol{\tau}_2,\boldsymbol{\tau}_3$ (参阅图 10-7). 在 §10-5 还将从空间群的母子群关系更一般地讨论有序 Ni_3Mo 相的畴结构.

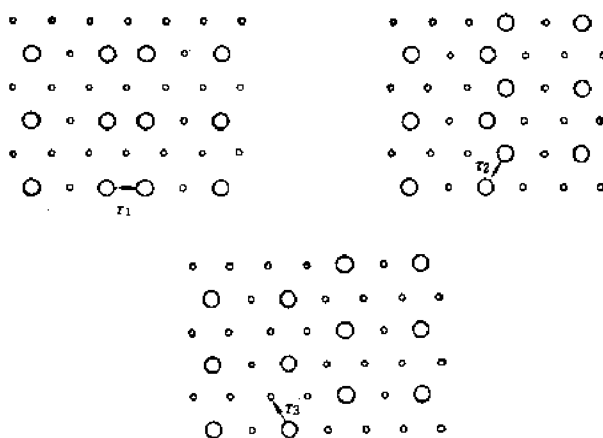


图 10-8 Ni_3Mo 平移畴间的三种平移矢量 $\boldsymbol{\tau}_1,\boldsymbol{\tau}_2,\boldsymbol{\tau}_3$

文献[2,3]系统地讨论了各种有序相的结构. 图 10-2 所示有序的 $AuCu_3$ 的结构称

为 $L1_2$ 型结构．在约 60 个合金系中观察到 $L1_2$ 型结构[3]，典型的例子有 α''-Au_3Cd，α'-$AlCo_3$，Pt_3Sn，Al_3U，$AlZr_3$，Co_3V，$FeNi_3$，$FePd_3$，$MnNi_3$，Si_3U，$TiZn_3$，Tl_3U 等．

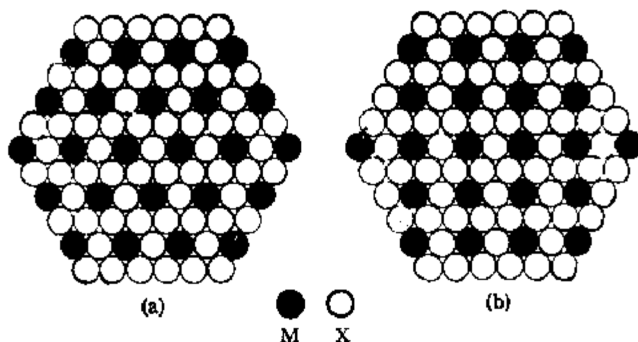


图 10-9　MX_3 型有序相的密排原子层
(a) T 网格；(b) Q 网格

图 10-9 表示 MX_3型有序相的密排原子层，文献中称 (a) 为 T 网格，(b) 为 Q 网格．这两种网格有一共同的特点，就是不但M原子的最近邻为 6 个X原子，而且X原子都是三个三个地聚在一起．这样，上一个密排层的M原子可位于这三个X原子之间的空隙中，如此继续下去，就构成一个无 M-M 最近邻关系的三维有序结构．按照这一原则，如果把 T 网格按 $ABCABC\cdots$ 顺序堆垛，就得到图 10-2 所示 $L1_2$ 型(有序 $AuCu_3$ 型)结构；如果把 Q 网格按 $ABAB\cdots$ 顺序堆垛，就得到图 10-5 所示 Ni_3Mo 有序结构，Cu_3Ti 也具有这种结构类型．

以 T 网格和 Q 网格为基础以不同的方式组合可得更复杂的有序密排层[4]，而这些有序密排层以不同的顺序堆垛，又可得到种类繁多的有序结构．例如，把 T 网格按 $ABAB\cdots$ 顺序堆垛，堆垛时让M原子的最近邻全部是X原子，就得到 $D0_{19}$ 型结构，如有序相 β''-Fe_3Sn，Cd_3Mg，$CdMg_3$，β-Ni_3Sn 等都是．把 T 网格按 $ABAC\cdots$ 顺序堆垛得到 $D0_{24}$ 型结构，如 Ni_3Ti；按 $ABCACB\cdots$ 顺序堆垛得到 VCo_3 或 $PuAl_3$．另一方面，把 Q 网格按 $ABCDEF\cdots$ 顺序堆垛，则得到 $D0_{22}$ 型的 Al_3Ti 结构．

具有 $D0_3$ 型结构的有序相除 Fe_3Al 外，还有 α'-Fe_3Si，β_1-$AlCu$ 等．与 $D0_3$ 型结构类似的有序相结构还有 B2 型与 $L2_1$ 型两种．如果图 10-3 中的①，③两种位置被一种原子占据，②，④两种位置被另一种原子占据，就得到 B2 型结构，即 CsCl 型结构，其空间群为 $Pm\bar{3}m$，点阵常数为 a，即 $D0_3$ 型结构的点阵常数之半．文献[3]中列有约 70 种 B2 型的合金，例如 β'-CuZn，β-CuCd，β-AlNi，β-NiZn 等．B2 型结构的有序相与 A2 型 (W，α-Fe 等，空间群为 $Im\bar{3}m$) 的无序相相比，点群不变，而 B2 型结构的平移群 $\boldsymbol{T}_P$ 则是 A2 型结构的平移群 $\boldsymbol{T}_I$ 的一个子群：

$$\boldsymbol{T}_I=\left\{1+t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right\}\boldsymbol{T}_P \tag{10-4}$$

$L2_1$ 型结构是成分为 A_2BC 的三元系的一种结构类型，其最典型的代表是 Heusler 合金 Cu_2MnAl，这类合金的组成元素多不是铁磁性的，但这些合金在有序化条件下都具有铁磁性．若 Al 原子占据图10-3中的①位置，Mn 原子占据③位置，Cu 原子占据②，④位置，就得 $L2_1$ 型结构．在这种结构类型中，Al 与 Mn 原子的最近邻与次近邻都是异类原子，正如 $D0_3$ 型结构的 Fe_3Al 中的 Al 原子一样．除 Cu_2MnAl 外，还有铁磁性的

有序相 Cu_2MnSn，Cu_2MnIn 和 Cu_2MnGa 都具有 $L2_1$ 型结构．其它 Heusler 合金型结构的 Cu_2NiAl 和 Zn_2CuAu 则与热弹性马氏体有关．

§10-3 位移型相变

位移型相变的特点是晶体中原子或原子团仅有微小的位移，不需要长程扩散就得到新相的晶体结构，因此在相变前后的两个晶体结构间原子存在一一对应关系．尽管晶体结构的空间群变了，但是原子间的键合状态基本相同．换句话说，相变前后的晶体结构属于同一晶体结构族． $BaTiO_3$ 的同素异构相变就属于位移型相变，四种同素异构属于同一晶体结构族．

高温时 $BaTiO_3$ 的空间群是 $Pm\bar{3}m$，此处 $m\bar{3}m$ 是立方晶系中对称性最高的点群 $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 的简略符号．每个单胞中有一个 $BaTiO_3$ 化学式．图 9-9(a) 是其示意图．Ti 离子居于六个氧离子构成的八面体的中心处，两个八面体的顶角相连共有一个氧离子，因此每个 TiO_6 八面体的化学式实际是 TiO_3^{2-}． 八个这样的八面体相连产生一个较大的空隙，其中是离子半径较大的 Ba 离子．显然，这些离子的相对位置符合 $m\bar{3}m$ 点群的对称关系．图 9-9(a) 是这种钙钛矿结构的另一种示意图，原点取在 Ba 离子处，Ti 离子仍居于氧离子形成的八面体的中央．

在 9-2-2 节中已经指出，钙钛矿型结构发生位移型相变的方式有三：

(1) 两种阳离子或平行或反平行地由其中心位移．

(2) 阴离子八面体绕不同的轴扭转．

(3) 以上两种方式同时发生．

首先以 $BaTiO_3$ 为例讨论阳离子位移． $BaTiO_3$ 在 120℃以上的高温是立方晶系的 $Pm\bar{3}m$ 结构[图 10-10(a)]． 温度降低到 120℃—0℃ 区间后，Ti 与 Ba 离子相对于氧八面体沿[001]方向位移不同的量，见图 10-10(b)． 显然，这新结构失去了对称中心，而且 $\boldsymbol{c}$ 轴与 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 轴不再等价了．由于位移是沿一个 4 次轴的方向，这 4 次轴仍保留，而垂直于它的另二支 4 次轴则失去了．这意味着，新结构是四方晶系．它仍是初基胞，故为简单四方点阵，它保留了平行于 [001] 轴的两种镜面，因此，新结构的空间群是 $P4mm$ (C_{4v}^1)，原子位置是：Ba 在 $1(a)$ 位置，Ti 在 $1(b)$ 位置，O_I 在 $1(b)$ 位置，O_{II} 与 O_{III} 在 $2(c)$ 位置．

温度继续下降到 -90—0℃，Ti 及 Ba 离子的位移转到 [110] 方向，见图 10-10(c)． 点群 $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 在这个方向的 2 次旋转轴及与此平行的镜面得以保存下来形成新的点群 $mm2$． 在正交晶系中，2 次旋转轴一般都选在正交坐标系的一个轴上，而不在面对角线上，见图 10-11，因此改选 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{b}'=-\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$ 为正交点阵的基矢，2 次轴与 $\boldsymbol{c}'$ 平行，空间群为 $Amm2$． 应当指出，尽管点阵由简单立方点阵 P 变到侧心正交点阵 A，实际上阵点数目并未改变．如果忽略微小的畸变，平移对称关系基本没有变化．

温度降到-90℃以下，位移发生在[111]方向，只有这个 3 次旋转轴及与此平行的镜

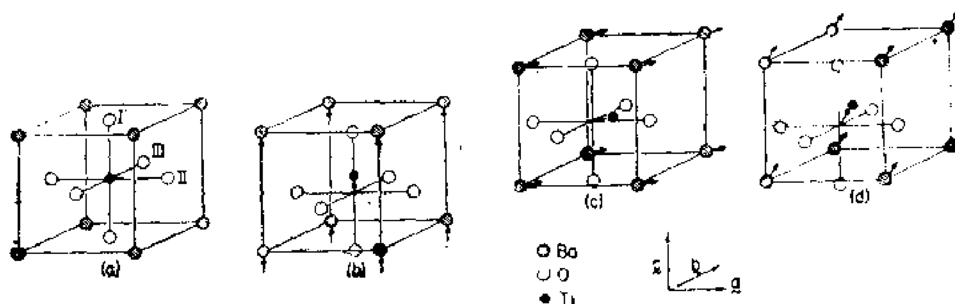


图 10-10 钙钛矿结构 (a) 中阳离子沿下列方向位移：(b) [001]；(c) [110]；(d) [111]

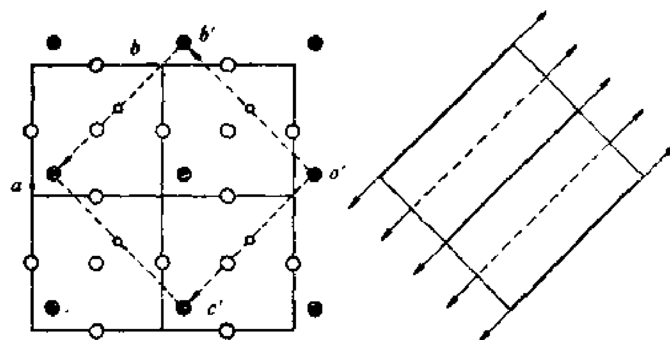


图 10-11 改选 A 心点阵得 $Amm2$ 空间群

面保留下来，见图 10-10(d). 新的结构具有菱面体点阵，空间群为 $R3m$.

一般说来，这种微小位移(例如四方 $BaTiO_3$ 中的 $c/a=1.010$) 并不明显改变平移对称关系，只是点对称关系发生明显变化. 显然，空间群 $P4mm$, $Amm2$, $R3m$ 的点群都是全对称点群 $m\bar{3}m$ 的子群，$BaTiO_3$ 的这几种同素异构都是直接由立方 $BaTiO_3$ 得出的，它们之间并不直接存在母子群关系(应当指出，$Amm2$ 中的 2 次轴不与 $P4mm$ 中的 4 次轴同一取向，因此前者不是后者的子群). 下面以 $m\bar{3}m\rightarrow 4mm$ 为例说明位移型相变中点群对称的变化. 点群 $\boldsymbol{G}=m\bar{3}m$ 有 48 个对称操作，子群 $\boldsymbol{H}=4mm$ 有 8 个对称操作，见附录 2，其对称元素分别示于图 10-12(a) 及 (b) 中. 群 $\boldsymbol{G}$ 展开为子群 $\boldsymbol{H}$ 的陪集，指数是 6. 包含 3 次旋转轴的 6 阶点群为 $6, \bar{6}, 3m, 32$ 及 $\bar{3}$，但其中仅点群 $3m, 32$ 及 $\bar{3}$ 是 $m3m$ 的子群，它们的对称元素示于图 10-12(c)—(e). 显然，点群 $3m$ 中有一个对称元素 m 已包括在子群 $\boldsymbol{H}$ 中[见图 10-12(c)]，不能用这个点群的元素作子群 $\boldsymbol{H}$ 的陪集. 点群 32 及 $\bar{3}$ 与子群 $\boldsymbol{H}$ 没有共同的元素，都可用来作 $\boldsymbol{H}$ 的陪集. 如果取 $\boldsymbol{H}$ 代表位移发生在[001]方向的畴 $V_{[001]}$ 的点群，则展开式为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}&+(3^{+}[1\bar{1}1])\boldsymbol{H}+(3^{-}[1\bar{1}1])\boldsymbol{H}+(2[110])\boldsymbol{H}\\&+(2[\bar{1}01])\boldsymbol{H}+(2[011])\boldsymbol{H}\end{aligned}\tag{10-5a}$$

或

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}&+(3^{+}[1\bar{1}1])\boldsymbol{H}+(3^{-}[1\bar{1}1])\boldsymbol{H}+(\bar{1})\boldsymbol{H}\\&+(\bar{3}^{-}[1\bar{1}1])\boldsymbol{H}+(\bar{3}^{+}[1\bar{1}1])\boldsymbol{H}\end{aligned}\tag{10-6a}$$

这两种展开是等价的，展开式中各陪集依次代表 $V_{[001]}$, $V_{[0\bar{1}0]}$, $V_{[100]}$, $V_{[00\bar{1}]}$, $V_{[\bar{1}00]}$ 和 $V_{[010]}$ 等六种畴. 这里 V 的脚标代表位移方向. 位移方向正好相反的畴称为反平行畴或反平行

孪晶，位移方向正交的畴称为正交畴或正交孪晶。

陪集展开式（10-5a）与（10-6a）可分别表示为乘积群的形式：

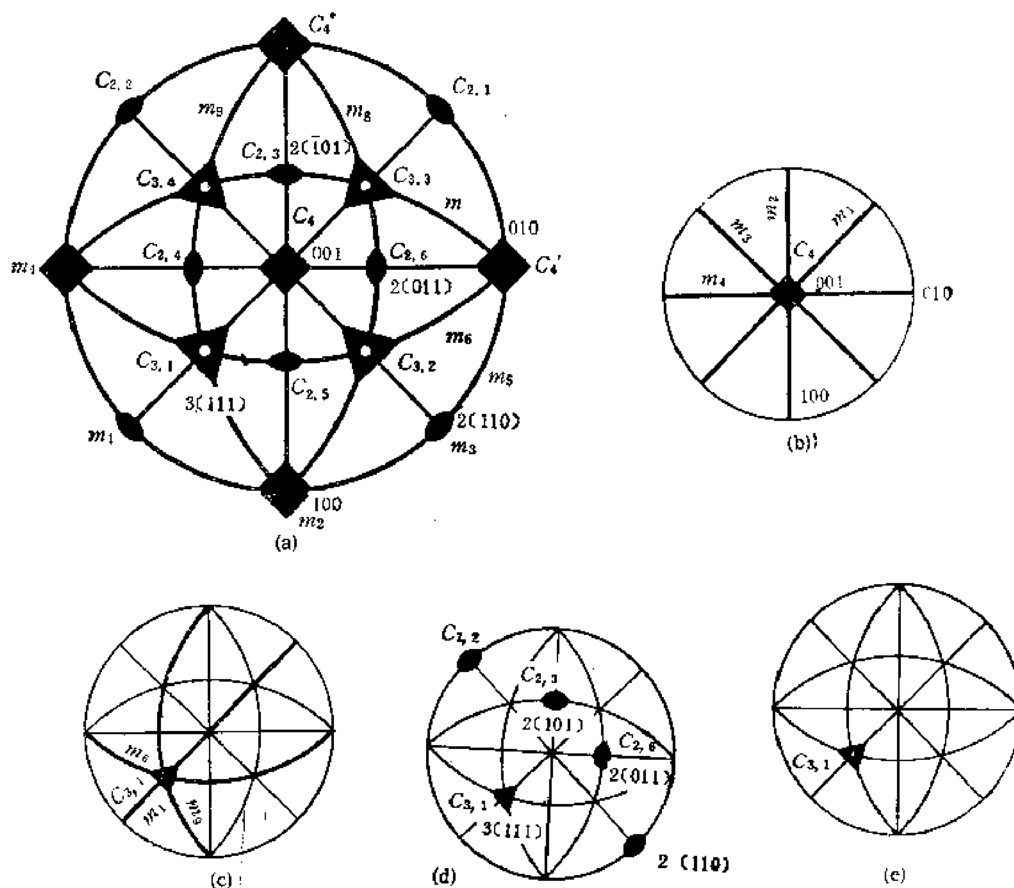


图 10-12　几种点群的对称元素的极赤投影，(a)点群 $G=\frac{4}{m}3\frac{2}{m}$；(b) 点群 $H=4mm$；(c) 点群 $3m$；(d) 点群 32；(e) 点群 3

$$\{m\bar{3}m\}=\{32\}\cdot\{4mm\} \tag{10-5b}$$

与

$$\{m\bar{3}m\}=\{\bar{3}\}\cdot\{4mm\} \tag{10-6b}$$

式（10-5b）中的点群 32 与点群 $4mm$ 除单位元(全同操作 1)之外再无公共元，但它们两者都不是点群 $m\bar{3}m$ 的不变子群，按 3-4-3 节，这样的两个群的乘积，被称为弱直积，以区别于在 3-4-2 节中讨论的半直积和在 3-4-1 节中讨论的外直积．同样，式（10-6b）也代表点群 $\bar{3}$ 与 $4mm$ 的弱直积为点群 $m\bar{3}m$。

用类似的方法可以把立方的高温 $BaTiO_3$ 的点群 $m\bar{3}m$ 对正交的 $BaTiO_3$ 的点群 $mm2$(2[110]) 作陪集展开，其弱直积形式为

$$\{m\bar{3}m\}=\{\bar{3}m\}\cdot\{mm2\} \tag{10-7a}$$

注意这里点群 $mm2$ 的 2 次轴平行于[110]，两张镜面 mm 分别垂直于[1$\bar{1}$0]和[001]，点群 $\bar{3}m$ 的轴 $\bar{3}$ 则可平行于[$\bar{1}$11]或[1$\bar{1}$1]，但不能平行于[111]或[11$\bar{1}$]。

此外，点群 23 的阶是 12，与点群 $mm2$ 除单位元之外再无公共元，因而点群 $m\bar{3}m$ 也是点群 23 与点群 $mm2$ 的弱直积. 但点群 $mm2$ 中的任一操作对点群 23 进行变换的结果仍为点群 23，按 3-4-2 节，$m\bar{3}m$ 对 $mm2$ 的陪集展开还可写成点群 23 与 $mm2$ 的半直积的形式：

$$\{m\bar{3}m\} = \{23\} \wedge \{mm2\} \tag{10-7b}$$

关于点群 $m\bar{3}m$ 对点群 $3m$ 的陪集展开，一方面，$m\bar{3}m$ 可表示为三种点群分别与点群 $3m$ 的弱直积，即

$$\{m\bar{3}m\} = \{4/m\} \cdot \{3m\} = \{422\} \cdot \{3m\} = \{\bar{4}2m\} \cdot \{3m\} \tag{10-8a}$$

另一方面，还可表示为半直积的形式如下：

$$\{m\bar{3}m\} = \{mmm\} \wedge \{3m\} \tag{10-8b}$$

要注意的是，式（10-8b）中点群 mmm 的每张镜面都应分别垂直于一个⟨100⟩方向，否则就会与点群 $3m$ 有公共的镜面了.

现在讨论钙钛矿结构中氧八面体绕对称轴扭转的情况. 扭转的方式是下列三者之一或它们的组合.

1. 四方扭转

图 10-13(a) 是 $SrTiO_3$ 在 -198℃时 TiO_6 八面体绕 4 次轴扭转 ω 角的投影图，相邻的八面体的扭转方向相反. 这样，新结构的初基胞的体积应为理想钙钛矿的单胞的体积的 2 倍. 既然是绕 $\boldsymbol{c}$ 轴扭转，这方向就成了唯一性方向，新结构就是四方晶系的. 若选此四方晶系晶体的晶胞基矢分别为原钙钛矿立方晶胞基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的 2 倍，就可知道新结构的空间群是 $F4/mmc(D_{4h}^{18})$. 如果取 $\boldsymbol{a}_t = \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}, \boldsymbol{b}_t = \boldsymbol{b} - \boldsymbol{a}$，即图 10-13(a) 中的 $EFGH$，空间群的 HM 符号就变成了标准的形式 $I4/mcm$，见附录 7.

这个例子说明，位移型相变不但会导致点群对称性的变化，在某些情况下(如 $SrTiO_3$ 中相邻的氧八面体绕 $\boldsymbol{c}$ 轴朝相反方向扭转 ω 角时)，也会产生平移对称性的变化.

2. 正交扭转

图 10-13(b) 示氧八面体绕 2 次轴 BD 扭转的示意图. 沿 BD 方向同一列氧八面体的扭转方向与扭转角都相同，但相邻的八面体列扭转方向相反. 这样扭转后的结构的点群为 mmm，属于正交晶系. 因为所有八面体的扭转不完全一致，平移群也必然要发生变化. 改选正交基矢 $\boldsymbol{a}_0 = \boldsymbol{GH}, \boldsymbol{c}_0 = \boldsymbol{GF}, \boldsymbol{b}_0$ 垂直于纸面且 $|\boldsymbol{b}_0| \cong 2a$，则其空间群符号为 $Imma(74)$.

3. 菱面体扭转

图 10-13(c) 是氧八面体绕 3 次轴扭转的投影图，3 次轴与纸面正交. 简单立方点阵也可看作是在(111)面上呈正三角形分布的阵点沿[111]方向按 $ABCABC\cdots$ 顺序堆垛而得，只不过(111)面上的阵点之间的间距是面心立方点阵情况的两倍. 因此，钙钛矿结构可看作是沿(111)面上呈正三角形分布但并不互相接触的八面体沿[111]方向按 ABC $ABC\cdots$ 顺序堆垛而得，见图 10-13(c). 如果每一层的八面体的扭转相同，相邻层的八面体的扭转方向相反，堆垛顺序就变成了 $AB'CA'BC'\cdots$（这里带撇与不带撇的层中的

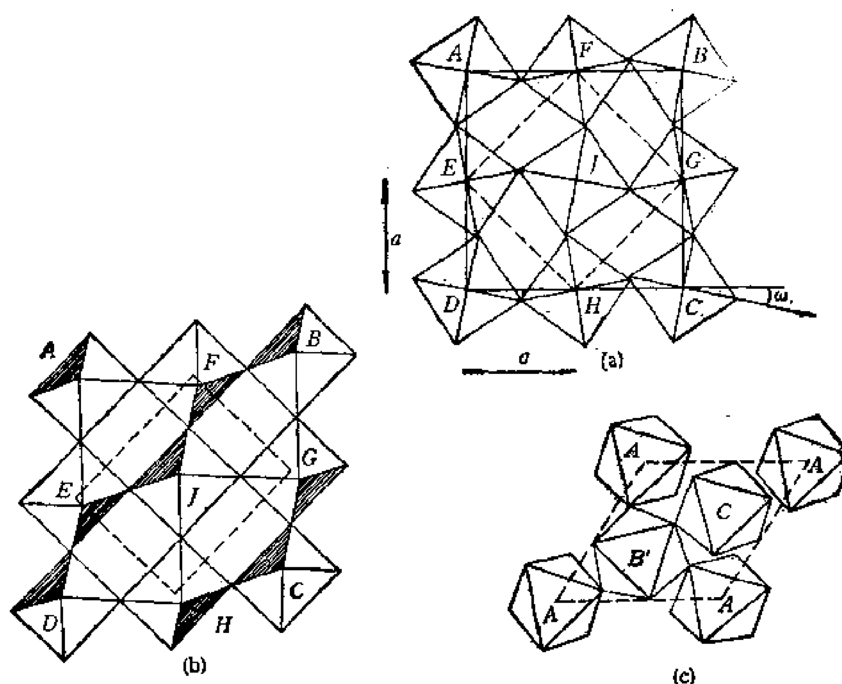


图 10-13 八面体绕对称轴扭转的示意图

(a) 绕 4 次轴扭转的投影: 原来的单胞 *EJHD*, 扭转后的面心单胞 *ABCD*, 体心单胞 *EFGH*;

(b) 绕 2 次轴 *BD* 扭转: 原来的单胞 *CHJG*, 扭转后的单胞 *EFGH*;

(c) 绕 3 次轴扭转的投影(3 次轴与图正交)

八面体扭转方向相反). 这样就得到菱面体点阵的结构, 典型的例子有 $LaAlO_3$, $PrAlO_3$ 和 $NdAlO_3$ 等. 它们的空间群是 $R\bar{3}c$(167).

根据 A, B 离子的大小不同, B 离子既可在一个对称轴上产生微小位移而偏离 BX_6 八面体中心, 也可能绕这个轴使 BX_6 八面体产生扭转, 甚至两种位移同时发生. 这就使 ABX_3 晶体结构族中的结构类型非常多(例如, $NaNbO_3$ 就有七种结构类似的同素异构). 但是, 它们的空间群都是 $Pm\bar{3}m$ 空间群的子群, 它们的结构也都是由简单立方 ABX_3 衍生出来的 (X 并不限于 O, 如 $KCuF_3$, $CsGeCl_3$ 等), 统称为钙钛矿结构族[6].

这些化合物之所以受到重视主要是因为它们中有很多具有铁电性或铁弹性. 如 TiO_6 正八面体在 $BaTiO_3$ 中是电中性的, 一旦 Ti 离子偏离八面体中央就会在位移方向产生极化. 如果这些偶极子都排列在一个方向, 晶体就会有明显的极性. 通过外加电场或应力场可以改变位移以及极化方向, 从而产生铁电性及压电性. 显然, 钙钛矿族的结构研究及相应的空间群的群论分析, 不但有理论意义, 也有实际意义. 这也可以从一个角度说明晶体学是固体物理与材料科学的基础.

§ 10-4 畴结构的群论原理[1,7-10]

以上各节举例讨论了有母子群关系的相变导致的三种类型的畴结构, 本节则运用群论的原理对此作一较严格的论述. 我们讨论的前提是: 对称性较高的母相的对称群为 $\boldsymbol{G}$, 相变后对称性较低的相的对称群为 $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的一个子群: $\boldsymbol{H}\subset\boldsymbol{G}$. 这里的符号

$\subset$ 表示集合 $\boldsymbol{H}$ 是集合 $\boldsymbol{G}$ 的一部分. 对称性较低的相分裂成若干个畴,其中有些畴是同类型的,具有相同的晶体学取向,而且它们的位置相差量为点阵平移矢量. 换句话说, 同类型的几个畴可看作是从一个完整的大晶体中去掉一些区域后剩下来的. 而在不同类型的畴相互之间,或者取向不同(例如图 10-7 中有序 Ni_3Mo 的用操作 $3^+[001]$ 联系着的三种不同取向的畴),或者它们的位置相差不是点阵平移矢量(例如图 10-8 所示有序 Ni_3Mo 中的相互错开 $\boldsymbol{\tau}_1$ 或 $\boldsymbol{\tau}_2$ 或 $\boldsymbol{\tau}_3$ 的畴),或两种情况兼有. 以下我们用 $V_1, V_2, \cdots$ 分别代表不同类型的畴, 用 $\boldsymbol{H}, \boldsymbol{H}_2, \cdots$ 分别代表这些类型的畴的对称群, 它们都是群 $\boldsymbol{G}$ 的子群. 而联系着不同类型的畴的对称操作,如图 10-7 中的 $3^+[001]$ 和图 10-8 中的 $\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \boldsymbol{\tau}_3$ 正是属于群 $\boldsymbol{G}$ 的但在群 $\boldsymbol{H}, \boldsymbol{H}_2, \cdots$ 中失去了的对称操作.

10-4-1 群的陪集展开和畴的类型

设类型为 V_1 的畴的对称群为 $\boldsymbol{H}$, 则按对称群的定义, $\boldsymbol{H}$ 中的任意对称操作 $h(h \in \boldsymbol{H}$, 这里符号 $\in$ 表示元 h 属于集合 $\boldsymbol{H}$, $\notin$ 则表示不属于)作用到 V_1 类畴上使它复原(不变): $hV_1 = V_1$; 而且一切使 V_1 变换成 V_1 自己的对称操作 h 都属于对称群 $\boldsymbol{H}$. 设 p_2 是对称群 $\boldsymbol{G}$ 内的某一不属于群 $\boldsymbol{H}$ 的对称操作 ($p_2 \in \boldsymbol{G}$, $p_2 \notin \boldsymbol{H}$), 它就会把 V_1 变换成另一类畴, 比如说变换成 V_2: $p_2V_1 = V_2$. 于是陪集 $p_2\boldsymbol{H}$ 内的一切操作 p_2h 都把 V_1 变换成 V_2:

$$p_2hV_1 = p_2V_1 = V_2$$

反之,若群 $\boldsymbol{G}$ 内有某一操作 g 把 V_1 变换成 V_2:

$$gV_1 = V_2$$

则因 $p_2^{-1}V_2 = V_1$, 我们有

$$p_2^{-1}gV_1 = p_2^{-1}V_2 = V_1$$

所以 $p_2^{-1}g$ 在群 $\boldsymbol{H}$ 内:

$$p_2^{-1}g \in \boldsymbol{H}$$

因而:

$$g \in p_2\boldsymbol{H}$$

这就是说,陪集 $p_2\boldsymbol{H}$ 内的操作正是把 V_1 类型的畴变换成 V_2 类型的畴的全部操作. 再取 $p_3 \in \boldsymbol{G}$, 但 $p_3 \notin \boldsymbol{H}$, $p_3 \notin p_2\boldsymbol{H}$, 作陪集 $p_3\boldsymbol{H}$, 则陪集 $p_3\boldsymbol{H}$ 内的操作正是把 V_1 类型的畴变换成另一类型的畴(比如说 V_3) 的全部操作. 如此继续下去, 我们就有:

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} + p_2\boldsymbol{H} + p_3\boldsymbol{H} + \cdots + p_s\boldsymbol{H} \tag{10-9}$$

其中每一陪集 $p_i\boldsymbol{H}$ 内的操作正是把 V_1 类型的畴变换成 V_i 类型的畴的全部对称操作. 由于高对称性相的对称群 $\boldsymbol{G}$的全部操作都已包含在陪集展开式(10-9)中,因而就不可能再有其它类型的畴了. 因此 $\boldsymbol{G}$ 对其子群 $\boldsymbol{H}$ 展开成多少个陪集, 就有多少种类型的畴; 或者说, 对称性较低的相中畴的类型数就是其对称群 $\boldsymbol{H}$ 在对称性较高的母相的对称群 $\boldsymbol{G}$ 中的指数 s. 陪集展开式 (10-9) 中每个陪集的代表元 $1, p_2, p_3, \cdots, p_s$ 的集合通常称为畴类型生成集合.

已知 V_1 类型畴的对称群是 $\boldsymbol{H}$, p_i 是 $\boldsymbol{G}$ 对 $\boldsymbol{H}$ 的陪集展开式(10-9)中第 i 个陪集内的任意元 ($p_iV_1 = V_i$), 容易证明 V_i 类型的畴的对称群 $\boldsymbol{H}_i$ 是 $\boldsymbol{H}$ 的经 p_i 变换所得的共轭群:

$$H_i = p_i H p_i^{-1} \tag{10-10}$$

一方面，复合操作 $p_i h p_i^{-1}$（这里 $h \in H$）中的三个组成部分依次把 V_i 变换成 V_1，保持为 V_1，最后变成 V_i，即 $p_i h p_i^{-1} \in H_i$；另一方面，设 $g \in H_i$，即 $gV_i = V_i$，则复合操作 $p_i^{-1} g p_i$ 作用到 V_1 上保持 V_1 不变：$(p_i^{-1} g p_i) V_1 = V_1$，所以 $p_i^{-1} g p_i \in H$，因而 $g \in p_i H p_i^{-1}$。综合上述两方面可知 H 的共轭群 $p_i H p_i^{-1}$ 中的操作就是使 V_i 不变的全部操作，于是式(10-10)得证.

10-4-2 畴类型生成群

3-3-2 节中已经指出，陪集中任一元都可作为该陪集的代表元. 式(10-9)中子群 H 的阶为 r，每个陪集的代表元就有 r 种选法，畴类型生成集合就有 r^s 种. 在许多情况下，其中某些畴类型生成集合构成一个群，称为畴类型生成群，记为 P. 只要存在着畴类型生成群，我们就用它的元作为式(10-9)中陪集的代表元. 这样做不但书写简洁[见式(10-5b)，(10-6b)，(10-7) 和(10-8)]，而且可利用群的性质，特别是封闭性.

为此需利用 3-4-3 节所述关于弱直积的定理：如果群 G 有个阶为 r 的子群

$$H = \{1, h_2, h_3, \cdots, h_r\}$$

和另一个阶为 s 的子群

$$P = \{1, p_2, p_3, \cdots, p_s\}$$

子群 H 与 P 除单位元 1 外再没有公共元，且群 G 的阶 q 是其子群 H 与 P 的阶的乘积：

$$q = rs$$

则群 G 可写成其子群 H 与 P 的乘积的形式：

$$G = P \cdot H = H + p_2 H + p_3 H + \cdots + p_s H \tag{10-11a}$$

或

$$G = H \cdot P = P + h_2 P + h_3 P + \cdots + h_r P \tag{10-11b}$$

乘积 $P \cdot H$ 或 $H \cdot P$ 称为群 P 与群 H 的弱直积. 在 §10-3 中我们正是利用这一定理求得点群 $m\bar{3}m$ 对其子群 $4mm$ 的陪集展开式(10-5)和(10-6)，对子群 $mm2$ 的陪集展开式(10-7)，以及对子群 $3m$ 的陪集展开式(10-8). 在式(10-5)中的点群 32，式(10-6)中的点群 $\bar{3}$，式(10-7)中的点群 23 和 $\bar{3}m$，式(10-8)中的点群 $4/m$，422，$\bar{4}2m$ 和 mmm 都是畴类型生成群. 这几个例子说明，利用畴类型生成群和弱直积的概念，在许多情况下可以较快地把群 G 展开成其子群 H 的陪集，并将这陪集展开式简洁地写成弱直积的形式.

以上我们探讨阶为 q 的群 G 对其某个阶为 r 的子群 H 的陪集展开式中每个陪集的代表元 p_i 的集合(畴类型生成集合)是否构成群(畴类型生成群)时，只要求群 G 中有阶为 q/r 的子群 P，且 P 与 H 除单位元外再没有公共元即可. 在某些情况下，子群 P 可能是群 G 的不变子群，如式 (10-7b) 中的子群 23 和式 (10-8b) 中的子群 mmm 都是群 $m\bar{3}m$ 的不变子群. 在这种情况下，G 是其子群 P 与 H 的半直积：

$$G = P \wedge H$$

必须指出，畴类型生成集合中并不一定存在着畴类型生成群. 最简单的例子是

$$G = \{1, 4^+, 2, 4^-\}$$

和

$$H = \{1,2\}$$

此时

$$G = H + 4^+H = H + 4^-H$$

畴类型生成集合$\{1,4^+\}$或$\{1,4^-\}$都不构成群.

10-4-3 畴壁类型数的群论原理[10]

如10-4-1节所述，群 G 对其子群 H（畴 V_1 的对称群)的陪集展开式(10-9)中的每一陪集 p_iH 内的操作是把畴 V_1 变换成畴 V_i 的全部对称操作,表征 V_1 与 V_i 的界面 I_{1i}. 为了探讨畴 V_k 与其它畴间的畴壁，需要把群 G 按畴 V_k 的对称群 $H_k = p_k H p_k^{-1}$ 作陪集展开. 为此让式(10-9)左乘 p_k，右乘 p_k^{-1}，得

$$\begin{aligned} G = p_k G p_k^{-1} &= p_k H p_k^{-1} + p_k(p_2H)p_k^{-1} + \cdots + p_k(p_iH)p_k^{-1} + \cdots + p_k(p_sH)p_k^{-1} \\ &= H_k + (p_k p_2 p_k^{-1})H_k + \cdots + (p_k p_i p_k^{-1})H_k + \cdots + (p_k p_s p_k^{-1})H_k \end{aligned} \quad (10\text{-}12)$$

式(10-12)等号右边每一个陪集互不相同,它们(不包括 H_k) 分别把对称群为 H_k 的畴 V_k 变换成其它互不相同的 $s-1$ 种畴. 在最一般的情况下，$k = 1,2,\cdots,s$. 由于畴 V_k 与 V_l 的界面就是 V_l 与 V_k 的界面，式(10-12)共表示 $s(s-1)/2$ 种界面. 但实际上其中许多畴壁是同类型的. 在这一小节我们用群论证明，畴壁最多只有 $s-1$ 种类型.

首先要弄清楚什么叫同类型的畴壁. 如果存在着一个操作 g，它把畴 V_i 变换成 V_k，同时还把 V_j 变换成 V_l，则称 V_i 与 V_j 之间的畴壁 I_{ij} 同 V_k 与 V_l 之间的畴壁 I_{kl} 在晶体学上是等价的,或同类型的. 这一定义是很合理的,因为操作 g 把畴 V_i 与 V_j 分别变换成 V_k 与 V_l，实际上就是把 V_i-I_{ij}-V_j 这一整体变换成 V_k-I_{kl}-V_l，这一变换只改变了它们的取向与位置,并未改变界面 I_{ij} 本身.

例如,在§10-3所述 $G = m\bar{3}m$，其子群 $H = 4mm$ 的例子(图10-12)中,有六种位移方向分别沿[100],[$\bar{1}$00],[010],[0$\bar{1}$0],[001]和[00$\bar{1}$]的畴. 操作2[110]把[100]畴，[$\bar{1}$00]畴和[001]畴分别变换成[010]畴,[0$\bar{1}$0]畴和[00$\bar{1}$]畴. 因此，(i) [100]畴与[$\bar{1}$00]畴间的畴壁等价于[010]畴与[0$\bar{1}$0]畴间的畴壁,它们是反平行畴；(ii) [100]畴与[001]畴间的畴壁等价于[010]畴与[00$\bar{1}$]畴间的畴壁,它们是正交畴；(iii) [$\bar{1}$00]畴与[001]畴间的畴壁等价于[0$\bar{1}$0]畴与[00$\bar{1}$]畴间的畴壁，它们也是正交畴.

人们往往错误地认为[7,8],如果 $g_1V_1 = V_1'$，$g_2V_2 = V_2'$,而且 g_1 与 g_2 是同类操作(属于同一共轭类),则 V_1 与 V_1' 间的畴壁就等价于 V_2 与 V_2' 间的畴壁了. 在某些情况下是这样,例如图10-12所示 $G = m\bar{3}m$，子群 $H = 4mm$ 的例子中，分别由对称操作 $g_1 = 3^+[111]$ 和 $g_2 = 3^+[1\bar{1}\bar{1}]$ ($3^+[111]$ 与 $3^+[1\bar{1}\bar{1}]$ 属同一共轭类)联系着的成对的畴都是正交畴.但一般说来并不是这样,如上例中由互相共轭的操作2[110],2[011]和2[$\bar{1}$01]分别联系着的畴,有的是正交畴,有的却是反平行畴. 事实上，即使同一对称操作联系的畴也可以构成不同类型的畴壁. 例如$(2[110])V_{[100]} = V_{[010]}$,$(2[110])V_{[001]} = V_{[00\bar{1}]}$. 前者,即[100]畴与[010]畴间是正交畴的关系;后者，即[001]畴与[00$\bar{1}$]畴间却是反平行畴的关系.

因此,一方面,同一畴壁可以用不同类的对称操作描述,如陪集展开式(10-12)中每一

个陪集内的 r 个属于若干共轭类的操作表征同一畴壁；另一方面，某些出现于式(10-12)中 ($k=1,2,\cdots,s$) 的不同陪集内的属于同一共轭类的操作，甚至同一个操作，却可能表征不同类型的畴壁.

对于畴结构中畴壁类型的数目，我们有如下定理：

定理1 畴结构中畴壁类型的数目最多只等于畴类型数 s 减去 1.

为证明这定理，只需证明任意两类型畴 V_k 与 V_l 间的畴壁 I_{kl} 等价于畴 V_1 与某一类型畴间的畴壁，因为畴 V_1 与其它 $s-1$ 种类型畴之间的畴壁最多只可能有 $s-1$ 种. 为了探讨畴 V_k 与其它畴间的畴壁，可利用式(10-12). 式(10-12)等号右边每一个陪集互不相同，它们(不包括 $\boldsymbol{H}_k$) 分别把对称群为 $\boldsymbol{H}_k$ 的畴 V_k 变换成其它互不相同的 $s-1$ 种畴. 比如说，陪集 $(p_kp_jp_k^{-1})\boldsymbol{H}_k$ 把畴 V_k 变换成畴 V_l:

$$(p_kp_jp_k^{-1})V_k=V_l$$

则显然有 $p_kp_jV_1=V_l$，或 $p_kV_j=V_l$. 这就是说，同一个操作 p_k，它把畴 V_1 变换成 V_k，同时还把畴 V_j 变换成 V_l，因而 V_k 与 V_l 间的畴壁 I_{kl} 等价于 V_1 与 V_j 间的畴壁 I_{1j}.

这一结论还可用群的基本性质更简单地证明如下. 任意选两种畴 V_k 与 V_l，我们有

$$p_kV_1=V_k$$

和

$$p_lV_1=V_l$$

由于 $p_k\in\boldsymbol{G}$，$p_l\in\boldsymbol{G}$，从而 $p_k^{-1}p_l\in\boldsymbol{G}$. 因此，$p_k^{-1}p_l$ 必属于 $\boldsymbol{G}$ 的陪集展开式(10-9)中某一陪集，比如说，第 j 个陪集. 于是

$$p_k^{-1}p_lV_1=V_j$$

因而

$$V_l=p_lV_1=p_kV_j$$

即操作 p_k 把畴 V_1 与 V_j 分别变换成畴 V_k 与 V_l，因而 V_k 与 V_l 间的畴壁等价于 V_1 与 V_j 间的畴壁.

由于 V_k 与 V_l 是任选的，从而上述畴壁类型数 $\leqslant s-1$ 的定理得证.

因此，群 $\boldsymbol{G}$ 对其子群 $\boldsymbol{H}$ 的陪集展开式(10-9)中除子群 $\boldsymbol{H}$ 本身外的 $s-1$ 个陪集就表征所有可能的 $s-1$ 种畴壁，它们恰是畴 V_1 与其它 $s-1$ 种畴 $V_j(j=2,3,\cdots,s)$ 之间的畴壁.

当这 $s-1$ 种畴壁中还有些同类型(例如 $I_{1k}=I_{1l}$) 时，畴壁类型数就更少. 现在让我们探讨 $I_{1k}=I_{1l}$ 的条件.

定理2 当且仅当下列条件之一满足时，畴壁 I_{1k} 与 I_{1l} 等价：

(1) 存在着某个属于群 $\boldsymbol{H}$ 的操作 h，它把畴 V_k 变换成 V_l:

$$hV_k=V_l\ (h\in\boldsymbol{H}) \tag{10-13}$$

(2) 式(12-9)中第 k 个陪集内某操作与第 l 个陪集内某操作互为逆操作.

如上所述，所谓畴壁 I_{1k} (或 I_{k1}) 与 I_{1l} 等价，就是存在着某个操作 g，它：

(1) 把畴 V_1 与 V_k 分别变换成 V_1 与 V_l，即

$$gV_1=V_1,\ gV_k=V_l$$

或

（2） 把畴 V_k 与 V_1 分别变换成 V_1 与 V_l，即

$$gV_k = V_1,\quad gV_1 = V_l.$$

在第(1)种情况下，$gV_1 = V_1$ 意味着 $g \in \boldsymbol{H}$，$gV_k = V_l$ 就变成了式(10-13)．在第(2)种情况下由 $gV_k = V_1$ 可得 $V_k = g^{-1}V_1$，说明 g^{-1} 在式(10-9)的第 k 个陪集内，而 $gV_1 = V_l$ 则说明 g 在第 l 个陪集内．至此定理 2 得证．

例如，四方 $BaTiO_3$ ($\boldsymbol{H} = P4mm$，$\boldsymbol{G} = Pm\bar{3}m$) 共有 6 种畴：$V_{[001]}$，$V_{[100]}$，$V_{[010]}$，$V_{[\bar{1}00]}$，$V_{[0\bar{1}0]}$ 和 $V_{[00\bar{1}]}$，对应于 Ti 与 Ba 离子相对于氧八面体的 6 种位移方向．设 $\boldsymbol{H} = P4mm$ 的 4 次轴沿[001]方向，是畴 $V_{[001]}$ 的空间群，则 $\boldsymbol{H} = P4mm$ 中的对称操作 $4^+[001]$ 把下列 4 种畴互相变换，它们是：$V_{[100]}$，$V_{[010]}$，$V_{[\bar{1}00]}$ 和 $V_{[0\bar{1}0]}$．因此这 4 种畴与 $V_{[001]}$ 的界面是同类型的，它们的 Ti 与 Ba 离子的位移方向都与畴 $V_{[001]}$ 中的位移方向垂直，称为正交畴．畴 $V_{[00\bar{1}]}$ 不能通过 $\boldsymbol{H} = P4mm$ 中的对称操作变换成这 4 种畴．为判断它与 $V_{[001]}$ 的界面是否为另一类型，我们将群 $\boldsymbol{G} = Pm\bar{3}m$ 对群 $\boldsymbol{H} = P4mm$ 展开成陪集，6 个陪集内的基本对称操作列于表 10-1．

表 10-1 群 $Pm\bar{3}m$ 对其子群 $H = P4mm$ 的陪集展开

序号	畴类型	陪 集	陪集中的基本对称操作
1	$V_{[001]}$	$\boldsymbol{H} = P4mm$	$1, 4^+[001], 4^-[001], 2[001], m[100], m[010], m[110], m[1\bar{1}0]$
2	$V_{[100]}$	$3^-[1\bar{1}1]\boldsymbol{H}$	$3^-[1\bar{1}1], 4^+[010], 2[101], 3^+[111], 3^-[\bar{1}11], 3^+[\bar{1}\bar{1}1], m[\bar{1}01], \bar{4}^-[010]$
3	$V_{[010]}$	$2[011]\boldsymbol{H}$	$2[011], 3^-[111], 3^+[\bar{1}11], 4^-[100], m[0\bar{1}1], \bar{4}^+[100], 3^+[1\bar{1}1], 3^-[\bar{1}\bar{1}1]$
4	$V_{[\bar{1}00]}$	$2[\bar{1}01]\boldsymbol{H}$	$2[\bar{1}01], 3^-[\bar{1}11], 3^+[\bar{1}\bar{1}1], 4^-[010], \bar{4}^+[010], m[101], 3^-[1\bar{1}1], 3^+[111]$
5	$V_{[0\bar{1}0]}$	$3^+[1\bar{1}1]\boldsymbol{H}$	$3^+[1\bar{1}1], 2[0\bar{1}1], 4^+[100], 3^-[\bar{1}\bar{1}1], 3^-[111], 3^+[\bar{1}11], m[011], \bar{4}^-[100]$
6	$V_{[00\bar{1}]}$	$2[110]\boldsymbol{H}$	$2[110], 2[100], 2[010], 2[\bar{1}10], \bar{4}^+[001], 4^-[001], \bar{1}, m[001]$

表 10-1 中只列出了每个陪集的基本对称操作，它们与 $P4mm$ 的平移群的乘积才是整个陪集．观察表 10-1 可见，畴 $V_{[00\bar{1}]}$ 与 $V_{[001]}$ 的界面由第 6 号陪集表征，其内的操作的逆操作全在该陪集内．按照定理 2，畴 $V_{[00\bar{1}]}$ 与 $V_{[001]}$ 的界面为另一类型，称为反平行畴，因为这两种畴中 Ti 离子的位移方向恰相反．

关于不同畴之间的变换关系式(10-13)，最好能用不同陪集内的对称操作之间的变换关系来表述，以便判断得更为确切．这是可能的，见下列定理：

定理 3 设 h 是群 $\boldsymbol{H}$ 内的某个操作 ($h \in \boldsymbol{H}$)，群 $\boldsymbol{G}$ 对群 $\boldsymbol{H}$ 的陪集展开式为

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H} + p_2\boldsymbol{H} + \cdots + p_k\boldsymbol{H} + \cdots + p_t\boldsymbol{H} \tag{10-9}$$

则下列三个命题是互相等价的：

（1） h 把畴 V_k 变换成 V_l，即

$$hV_k = V_l (h \in \boldsymbol{H}) \tag{10-13}$$

（2） h 把第 k 个陪集内的某一操作 p_kh_i 变换成第 l 个陪集内某操作 p_lh_i，即

$$h(p_k h_i)h^{-1} = p_l h_i'(h_i' \in \boldsymbol{H}) \tag{10-14}$$

(3) h 把第 k 个陪集变换成第 l 个陪集，即

$$h(p_k \boldsymbol{H})h^{-1} = p_l \boldsymbol{H} \tag{10-15}$$

先证明由条件(1)可得条件(2).

由式(10-13)有

$$V_l = hV_k = hp_k V_1 = hp_k p_l^{-1} V_l$$

即 $hp_k p_l^{-1}$ 是畴 V_l 的对称群 $\boldsymbol{H}_l = p_l \boldsymbol{H} p_l^{-1}$ 内的某操作：

$$hp_k p_l^{-1} = p_l h_k' p_l^{-1}$$

因此有

$$h(p_k h_i)h^{-1} = (hp_k p_l^{-1})p_l h_i h^{-1} = p_l h_k' h_i h^{-1}$$
$$= p_l h_i' \ (h_i' \in \boldsymbol{H})$$

再证明由条件(2)可得条件(3).

由式(10-14)容易证明 h 必然会把第 k 个陪集内的任一操作 $p_k h_j$ 变换至第 l 个陪集：

$$h(p_k h_j)h^{-1} = h(p_k h_i)h^{-1} h h_i^{-1} h_j h^{-1} = p_l h_i' h h_i^{-1} h_j h^{-1}$$
$$= p_l h_j' \in p_l \boldsymbol{H}$$

式中

$$h_j' = h_i' h h_i^{-1} h_j h^{-1}$$

当由式(10-14)确定了 h, h_i 和 h_i' 之后，h_j 与 h_j' 一一对应，h 把第 k 个陪集内的不同的操作（h_j 不同）变换成第 l 个陪集内的不同的操作（h_j' 不同），即有式(10-15).

在式(10-15)成立时，显然第 k 个与第 l 个陪集内属于群 $\boldsymbol{G}$ 的同一共轭类的对称操作的个数相同.

由条件(3)显然可得条件(2). 最后只需证明由条件(2)可得条件(1). 由式(10-14)可得

$$hp_k = p_l h_i' h h_i^{-1} \in p_l \boldsymbol{H}$$

故

$$V_l = (hp_k)V_1 = hV_k$$

根据上述理论可归纳出判断同类型和异类型畴壁的方法如下：

任选一种变体作为 V_1，求出其对称群 $\boldsymbol{H}$，把对称性较高的相的对称群 $\boldsymbol{G}$ 对其子群 $\boldsymbol{H}$ 展开成陪集. 若有 s 个陪集，则除 $\boldsymbol{H}$ 外的其余第 $2,3,\cdots,s$ 号陪集就分别表征变体 $V_2, V_3, \cdots, V_s$ 与变体 V_1 之间的界面 $I_{12}, I_{13}, \cdots, I_{1s}$，它们是所有可能的畴壁类型. 其它界面 $I_{kl}(k,l = 2,3,\cdots,s)$ 分别与这 $s-1$ 种界面之一等价.

再观察不同陪集内是否有互为逆操作的对称操作，不同陪集内属于同一共轭类的操作的个数是否相同. 若答案都是否定的，则必定为不同类型的畴壁. 若第 k 个陪集内某操作与第 l 个陪集内某操作互为逆操作，则畴壁 I_{1k} 与 I_{1l} 等价. 若某几个陪集中包含着相同个数的属同一共轭类的操作，就从中任选一个操作，尝试用群 $\boldsymbol{H}$ 中的对称操作对它进行变换，能把它变换到哪几个陪集，这些陪集所代表的畴壁就是同类型的. 若群 $\boldsymbol{H}$ 中的任何操作都不能把第 k 和第 l 两个陪集内的操作互相变换，且第 k 个陪集内任一操作的逆操作都不在第 l 个陪集内，则这两个陪集代表的畴壁不同类型.

仍以 $BaTiO_3$ 中 $\boldsymbol{G}=Pm\bar{3}m,\boldsymbol{H}=P4mm$ 为例. $\boldsymbol{G}$ 对 $\boldsymbol{H}$ 展开的 6 个陪集的基本对称操作已列于表 10-1. 畴壁类型最多有 5 种，分别由表中第 2,3,4,5, 6 号陪集表征. 观察表 10-1 可见，第 2 号陪集内的 $3^-[1\bar{1}\bar{1}]$与第 5 号陪集内的 $3^+[1\bar{1}\bar{1}]$互为逆操作，故畴壁 I_{12} 与 I_{15} 等价；第 2 号陪集内的 $3^+[111]$与第 3 号陪集内的 $3^-[111]$互为逆操作，故畴壁 I_{12} 与 I_{13} 等价；第 3 号陪集内的 $3^+[\bar{1}11]$ 与第 4 号陪集内的 $3^-[\bar{1}11]$ 互为逆操作，故畴壁 I_{13} 与 I_{14} 等价. 因此，畴壁 I_{12},I_{13},I_{14} 与 I_{15} 都互相等价，为正交畴. 由于操作 $2,\bar{1},m$ 的逆操作是它自已，第 6 号陪集内剩下的两操作 $\bar{4}^+[001]$ 与 $\bar{4}^-[001]$ 又互为逆操作，因而第 6 号陪集内的元不可能是其它陪集内的元的逆操作. 另一方面，第 2,3,4, 5 号陪集内各有一个 $m\langle 110\rangle$, 两个 $3\langle 111\rangle$，两个 $\bar{3}\langle 111\rangle$，一个 $2\langle 110\rangle$，一个 $4\langle 100\rangle$, 一个 $\bar{4}\langle 100\rangle$，它们有可能代表同类型的畴壁，但第 6 号陪集内各种操作的个数与第 2—5 号陪集不同，故畴壁 I_{16} 自成一类型，为反平行畴.

畴壁 I_{12},I_{13},I_{14} 与 I_{15} 的等价性还可用另一方法证明. 用 $\boldsymbol{H}=P4mm$ 中的操作 $4^+[001]$可使 $m[\bar{1}01],m[0\bar{1}1],m[101],m[011]$ 四张镜面依次变换，因而使第 2,3,4,5 号陪集内的四个相应的反映操作依次变换：

$$(4^+[001])(m[\bar{1}01])(4^-[001])=m[0\bar{1}1]$$
$$(4^+[001])(m[0\bar{1}1])(4^-[001])=m[101]$$
$$(4^+[001])(m[101])(4^-[001])=m[011]$$
$$(4^+[001])(m[011])(4^-[001])=m[\bar{1}01]$$

故分别包含有这四个反映操作的第 2,3,4, 5 号陪集表征的四个畴壁在晶体学上互相等价.

请读者以表 10-1 所载六个陪集验证式(10-14)与(10-15)两式的等价性. 换句话说，只要操作 $4^+[001]$把第 2 号陪集内的某元(如 $m[\bar{1}01]$) 变换成第 3 号陪集内的某元 ($m[0\bar{1}1]$)， 则操作 $4^+[001]$就会把整个第 2 号陪集变换成第 3 号陪集. 而且，能把某一陪集变换成另一陪集的属于群 $\boldsymbol{H}$ 的操作也不一定是唯一的，除 $4^+[001]$之外，操作 $m[\bar{1}10]$ 也可把第 2 号陪集变换成第 3 号陪集.

10-4-4 各种畴壁出现的条件

如上所述，高对称性相的对称群 $\boldsymbol{G}$ 对低对称性相某变体 V_1 的对称群 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{H}\subset\boldsymbol{G})$ 的陪集展开式(10-9)中，第 j 个陪集 ($j=2,3,\cdots,s$) 内的任一对称操作都可描述 V_1 畴与 V_j 畴间的界面 I_{1j}. $I_{12},I_{13},\cdots,I_{1s}$ 这 $s-1$ 种畴壁就代表着 s 种畴间所有可能的畴壁类型. 我们可用第 j 个陪集内的任一对称操作描述畴壁 I_{1j}. 当一个陪集内的对称操作种类不相同时，Guymond 等[8,9]建议按下列原则选尽可能简单的操作来描述畴壁的类型：

(1) 若陪集中有纯平移操作，就称畴壁为平移畴(反相畴)，用此纯平移标记.

(2) 若陪集中没有纯平移操作，但至少有一个点式操作，就称畴壁为取向畴(孪晶). 如果陪集中有若干个点式操作，就按下列顺序选阶数最低的操作代表畴壁：

$$\bar{1},m,2,3,4,\bar{4},6,\bar{3},\bar{6}$$

选用 $\bar{1}$ 时称为倒反孪晶，选用 m 时称为反映孪晶.

(3) 如果陪集内既无纯平移，又无纯点式操作，畴壁就是平移孪晶，它是混合型的.

此时按下列顺序选阶数最低的操作代表畴壁：

$$a, b, c, n, d, 2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$$

由此容易归纳出各类畴壁出现的条件如下：

(1) 如果 $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的同晶类子群或同构子群，必存在平移畴. 因为在这种情况下必有 $\boldsymbol{G}$ 的平移操作不在其子群 $\boldsymbol{H}$ 内，因而必在某陪集内.

(2) 如果子群 $\boldsymbol{H}$ 的点群比 $\boldsymbol{G}$ 的点群的阶数低，则必存在取向畴或平移孪晶而不可能全是平移畴. 在这种情况下，如果 $\boldsymbol{G}$ 中不属于 $\boldsymbol{H}$ 的操作有点式操作，则必存在取向畴.

(3) 如果 $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的同平移子群，且 $\boldsymbol{G}$ 的基本操作中不属于 $\boldsymbol{H}$ 的操作全部是点式操作，则全部畴壁都是取向畴. 其特例是：如果 $\boldsymbol{G}$ 是点式空间群，$\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的同平移子群，则全部是取向畴. 另一特例是：如果 $\boldsymbol{G}$ 是中心对称的空间群，$\boldsymbol{H}$ 不是中心对称的，且 $\boldsymbol{H}$ 在 $\boldsymbol{G}$ 中的指数为 2，则仅有一种倒反孪晶.

§10-5 空间群的母子群关系与畴结构

在 §10-2 与 §10-3 有关相变的母子群关系的讨论中，虽然用了空间群的概念，但主要是分别从平移群和点群的角度进行分析的[7]. 这显然是不完全的，本节将从空间群的母子群关系进行严格的、统一的分析[8,9,11].

令 $\boldsymbol{G}$ 是对称性较高的相的空间群，它的平移子群是 $\boldsymbol{T}$. 令 $\boldsymbol{H}\subset\boldsymbol{G}$ 是对称性低的相的空间群，它的平移子群是 $\boldsymbol{U}$. 现分三种情况讨论群 $\boldsymbol{G}$ 对其子群 $\boldsymbol{H}$ 的陪集展开.

(1) $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的同晶类子群，二者仅平移群不同 ($\boldsymbol{U}\subset\boldsymbol{T}$). 例如前面已讲过的 $Pm\bar{3}m\subset Fm\bar{3}m$，还有第八章讲过的 $Pba2\subset Cmm2$，$Pma2\subset Cmm2$，$Ccc2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})\subset Cmm2$，$Cmm2(\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b})\subset Cmm2$. 在这种情况下，首先作出平移群 $\boldsymbol{T}$ 对 $\boldsymbol{U}$ 的陪集展开：

$$\boldsymbol{T}=\boldsymbol{U}+(1,\boldsymbol{\tau}_1)\boldsymbol{U}+\cdots+(1,\boldsymbol{\tau}_{s-1})\boldsymbol{U} \tag{10-16a}$$

(s 是 $\boldsymbol{U}$ 在 $\boldsymbol{T}$ 中的指数)，取展开式 (10-16a) 中各陪集的代表元作为群 $\boldsymbol{G}$ 对其子群 $\boldsymbol{H}$ 陪集展开的代表元：

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+(1,\boldsymbol{\tau}_1)\boldsymbol{H}+\cdots+(1,\boldsymbol{\tau}_{s-1})\boldsymbol{H} \tag{10-16b}$$

按 10-4-4 节所述畴壁类型描述的原则，这种情况下的畴壁全是平移畴(反相畴).

例如，空间群 $\boldsymbol{G}=Fm\bar{3}m$ 的无序 $AuCu_3$ 有序化后的空间群 $\boldsymbol{H}=Pm\bar{3}m$，$\boldsymbol{\tau}_1=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$，$\boldsymbol{\tau}_2=\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$，$\boldsymbol{\tau}_3=\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的平移群 $\boldsymbol{T}$ 中的对称操作，但不是 $\boldsymbol{H}$ 的平移群 $\boldsymbol{U}$ 中的对称操作，因此有陪集展开如下：

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+(1,\boldsymbol{\tau}_1)\boldsymbol{H}+(1,\boldsymbol{\tau}_2)\boldsymbol{H}+(1,\boldsymbol{\tau}_3)\boldsymbol{H}$$

共有四种相畴，三种反相畴界面，它们之间的平移分别为 $\boldsymbol{\tau}_1,\boldsymbol{\tau}_2,\boldsymbol{\tau}_3$. 子群 $\boldsymbol{H}=Pm\bar{3}m$ 中的操作 $3^+[111]$ 把 $\boldsymbol{\tau}_3$ 变换成 $\boldsymbol{\tau}_2$，把 $\boldsymbol{\tau}_2$ 变换成 $\boldsymbol{\tau}_1$. 按 10-4-3 节，这三种反相畴界面是同一种类型的.

另一个例子是包含滑移反映的群 $\boldsymbol{H}=Pbam$，它是 $\boldsymbol{G}=Cmmm(65)$ 的具有相同惯用

晶胞的最大不同构同晶类子群．由国际晶体学表 A 卷[41]知，空间群 $\boldsymbol{G}=Cmmm$ 的基本对称操作是：(1)1，(2)2[001]，(3)2[010]，(4)2[100]，(5)$\bar{1}$，(6)m[001]，(7)m[010]，(8)m[100]，它们各自与 C 心平移 $t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$ 组合又得另外八个对称操作，依次是：(1′) $t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$，(2′)$\left(2[001],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，(3′)$\left(2_1[010],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，(4′)$\left(2_1[100],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，(5′)$\left(\bar{1},\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，(6′)$\left(n[001],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，(7′)$\left(a[010],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，(8′)$\left(b[100],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$．它的同晶类子群 $\boldsymbol{H}=Pbam$ 中保留上述十六个操作中的一半，即(1)，(2)，(5)，(6)，(3′)，(4′)，(7′)，(8′)．显然，$Cmmm$ 对 $Pbam$ 的陪集展开为

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+\{(3)\text{或}(4)\text{或}(7)\text{或}(8)\text{或}(1')\text{或}(2')\text{或}(5')\text{或}(6')\}\boldsymbol{H}$$

大括号内的每个元都可作为陪集的代表元，用来描述两类畴之间的关系．我们既可说畴壁是用平移(1′)，即 $t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$ 描述的平移畴(反相畴)界，也可说是用操作 (5′)，(7)，(8)，(3)，(4)，(2′) 描述的取向畴界或用操作(6′)描述的平移孪晶界面．其中最简单的是反相畴界：

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+\left(1,\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\boldsymbol{H}$$

(2) $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的同平移子群：$\boldsymbol{U}=\boldsymbol{T}$，但 $\boldsymbol{H}$ 的点群的阶低于 $\boldsymbol{G}$ 的点群的阶．例如 $Imm2\subset I4_1md$（两个体心单胞大小相同）．这种情况下 $\boldsymbol{G}$ 对 $\boldsymbol{H}$ 的陪集展开是

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{H}+g_1\boldsymbol{H}+g_2\boldsymbol{H}+\cdots+g_{s-1}\boldsymbol{H} \tag{10-17}$$

(s 是 $\boldsymbol{H}$ 在 $\boldsymbol{G}$ 中的指数)．$g_i=(\boldsymbol{W}_i,\boldsymbol{w}_i)$ 是 $\boldsymbol{G}$ 中不属于其它陪集的某个操作，或是点式操作 ($\boldsymbol{w}_i=0$)，或是螺旋旋转和滑移反映，但不可能是纯平移．

上面讲过的 $P4mm\subset Pm\bar{3}m$，$R3m\subset Pm\bar{3}m$ 显然属于这种情况．现举一个 g_i 是滑移反映或螺旋旋转这样的操作的例子，如 $P222\subset Pccm$．由国际晶体学表 A 卷[41]，$Pccm$ 有八个基本对称操作：(1)1，(2)2[001]，(3)$\left(2[010],00\frac{1}{2}\right)$，(4)$\left(2[100],00\frac{1}{2}\right)$，(5)$\bar{1}$，(6) m[001]，(7)$\left(c[010],00\frac{1}{2}\right)$，(8)$\left(c[100],00\frac{1}{2}\right)$．$P222$ 是 $Pccm$ 的一个指数为 2 的同平移子群，保留上列(1)—(4)号基本对称操作．因此，总共有两种畴，一种畴壁，畴壁可用(5)—(8)号基本操作中的任何一个描述为倒反孪晶($\bar{1}$)，反映孪晶 (m[001]) 或平移孪晶 (c[010] 或 c[100])．

另一个例子是 $P12_1/m1\subset Pnma$．$Pnma$ 的八个基本操作是：(1)1，(2)$\left(2_1[001],\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$，(3)$\left(2_1[010],\ 0\frac{1}{2}0\right)$，(4)$\left(2_1[100],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$，(5)$\bar{1}$，(6)$\left(a[001],\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$，(7)$\left(m[010],0\frac{1}{2}0\right)$，(8)$\left(n[100],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$．$P12_1/m1$ 是 $Pnma$ 的一个指数为 2 的同平移子群，保留第(1)，(3)，(5)，(7)号对称操作，因而只有一种畴壁，可用(2)，(4)，(6)，(8)四个操作中的任意一个来描述．在这种情况下，陪集的这四个代表操作都有不可约的平移分量，都不是单纯的点操作，而是滑移反映或螺旋旋转．这些对称操作描述的畴壁叫平移孪晶畴壁．

(3) $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的子群，但两者的点群和平移群都不相同．这种情况的例子很多，如 $P4_332 \subset Fd\bar{3}m$，$P112 \subset Ima2$，$Pmmm \subset P6_3/mmc$，等等．

按本书 8-8-2 节所述 Hermann 定理，对于空间群 $\boldsymbol{G}$ 的每一个子群 $\boldsymbol{H}$，如果它们的点群和平移群都不相同，总存在着一个空间群 $\boldsymbol{M}: \boldsymbol{G} \supset \boldsymbol{M} \supset \boldsymbol{H}$．一方面 $\boldsymbol{M}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的同平移子群，另一方面 $\boldsymbol{H}$ 又是 $\boldsymbol{M}$ 的同晶类子群．因此，按式(10-17)，$\boldsymbol{G}$ 对其子群 $\boldsymbol{M}$ 陪集展开的形式为

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{M} + g_1\boldsymbol{M} + g_2\boldsymbol{M} + \cdots + g_{n-1}\boldsymbol{M}$$

而 $\boldsymbol{M}$ 对其子群 $\boldsymbol{H}$ 陪集展开的形式按式(10-16)则是

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_1)\boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_2)\boldsymbol{H} + \cdots + (1,\boldsymbol{\tau}_{m-1})\boldsymbol{H}$$

因此，$\boldsymbol{G}$ 对其子群 $\boldsymbol{H}$ 陪集展开的形式是

$$\begin{aligned}\boldsymbol{G} = &[\boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_1)\boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_2)\boldsymbol{H} + \cdots + (1,\boldsymbol{\tau}_{m-1})\boldsymbol{H}] \\ &+ g_1[\boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_1)\boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_2)\boldsymbol{H} + \cdots + (1,\boldsymbol{\tau}_{m-1})\boldsymbol{H}] \\ &+ \cdots \\ &+ g_{n-1}[\boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_1)\boldsymbol{H} + (1,\boldsymbol{\tau}_2)\boldsymbol{H} + \cdots + (1,\boldsymbol{\tau}_{m-1})\boldsymbol{H}] \end{aligned} \qquad (10\text{-}18)$$

式(10-18)中的陪集 $(1,\boldsymbol{\tau}_i)\boldsymbol{H}$ 代表平移畴(反相畴)，$g_j\boldsymbol{H} = (\boldsymbol{W}_j,\boldsymbol{w}_j)\boldsymbol{H}$ 及 $g_j(1,\boldsymbol{\tau}_i)\boldsymbol{H} = (\boldsymbol{W}_j,\boldsymbol{W}_j\boldsymbol{\tau}_i + \boldsymbol{w}_j)\boldsymbol{H}$ 代表取向畴(孪晶)或平移孪晶．

例：$\boldsymbol{G} = Ima2$，$\boldsymbol{H} = P112$，两者惯用晶胞相同．由国际晶体学表 A 卷[11]知 $Ima2$ 有个指数为 2 的最大同平移子群 $I112$，它保留着 $Ima2$ 的下列基本操作：(1)1，(2)2 [001]，(1′) $t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，(2′)$\left(2_1\,[001],\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$．失去的另四个基本操作都可作为陪集的代表元，它们是：(3)$\left(a[010],\ \frac{1}{2}00\right)$，(4)$\left(m[100],\ \frac{1}{2}00\right)$，(3′)$\left(c[010], 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$，(4′)$\left(n[100], 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$．在这情况下的陪集展开式(10-17)是

$$Ima2 = I112 + \{(3)或(4)或(3')或(4')\}I112$$

显然 $\boldsymbol{H} = P112$ 是 $I112$ 的最大同晶类子群，指数为2，失去了 $I112$ 中的(1′)$\left(即体心平移\ t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$ 和(2′)两操作，陪集展开式(10-16)是

$$I112 = P112 + \{(1')或(2')\}P112$$

把它代入上式可得 $\boldsymbol{G}$ 对 $\boldsymbol{H}$ 的陪集展开式(10-18)为

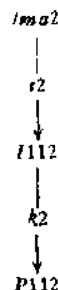
$$\begin{aligned}Ima2 = P112 &+ \{(1')\ 或\ (2')\}P112 \\ &+ \{(3)\ 或\ (4)\}P112 + \{(3')\ 或\ (4')\}P112\end{aligned}$$

可见共有四种相畴，三种畴壁．(1′)即 $t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$表示反相畴壁，(4)即$\left(m[100],\ \frac{1}{2}00\right)$表示反映孪晶，(3′)即 $\left(c[010], 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 表示平移孪晶畴壁．这个例子中 $Ima2$ 经过 $I112$ 到 $P112$ 的最大子群链见图 10-14．按文献[11]和[12]，图中符号 t 和 k 分别代表不同构的同平移和同晶类子群，其后的数字表示子群在母群中的指数．必要时还给出子群与母群的单胞基矢之间的关系，见图 10-15 中的例子．

以下从空间群的母子群关系更严格地讨论有序 Ni_3Mo 相中的畴结构．

无序 Ni_3Mo 是典型的六角密堆结构，等径刚球密排层按 $ABAB\cdots$ 方式堆垛，按

9-5-3 节，其空间群为 $P6_3/mmc$。有序 Ni_3Mo 的结构如图 10-5 所示.按 §9-2 的方法，判断其空间群为 $Pmmn$(59)。$P6_3/$



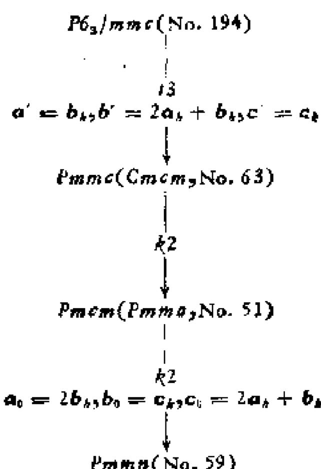


图 10-14　$Ima2$ 到 $P112$ 的最大子群链　　　　图 10-15　$P6_3/mmc$ 到 $Pmmn$ 的最大子群链

表 10-2

	$b_0 = c_h$	$a_0 = 2b_h$	$c_0 = 2a_h + b_h$	基本操作个数
$P6_3/m2/m2/c$ $2_1/b2_1/n$	$6_3/m$	$2/m$ $2_1/b$	$2/c$ $2_1/n$	24
$P\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$	$2_1/m$	$2_1/m$	$2/n$	8
	（注：失去3 次轴）			

mmc(194) 的扩展 HM 符号为 $P6_3/m2/m2/c$，$2_1/b2_1/n$，$Pmmn$(59) 的完全 HM 符号为 $P\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$，注意到有序 Ni_3Mo 的单胞基矢 $\boldsymbol{a}_0, \boldsymbol{b}_0, \boldsymbol{c}_0$ 与无序 Ni_3Mo 的单胞基矢 $\boldsymbol{a}_h, \boldsymbol{b}_h, \boldsymbol{c}_h$ 的关系为 $\boldsymbol{a}_0 = 2\boldsymbol{b}_h$，$\boldsymbol{b}_0 = \boldsymbol{c}_h$，$\boldsymbol{c}_0 = 2\boldsymbol{a}_h + \boldsymbol{b}_h$（见图 10-5），可知两者的空间群符号中各位符号的对应关系见表 10-2。

由此可见，有序 Ni_3Mo 较之无序 Ni_3Mo，一方面失去了 3 次轴，使 $6_3/m$ 变成了 $2_1/m$；另一方面失去了 3/4 的平移，单胞变大到无序相的 4 倍。据此可利用国际晶体学表 A 卷中所载最大子群的信息作出由 $P6_3/mmc$ 到 $Pmmn$ 的最大子群链如图 10-15，然后就可作出 $P6_3/mmc$ 对 $Pmmn$ 的陪集展开如下：

$$
\begin{aligned}
P6_3/mmc &= \{1 + t(1,1,0)\}\{1 + t(0,1,0)\}\{1 + 3^+ + 3^-\}Pmmn \\
&= \{1 + t(1,0,0) + t(0,1,0) + t(1,1,0)\}\{1 + 3^+ + 3^-\}Pmmn \\
&= \{1 + t(1,0,0) + t(0,1,0) + t(1,1,0) + 3^+ + 3^- \\
&\qquad + (3^+,100) + (3^-,110) + (3^+,110) + (3^-,010) \\
&\qquad + (3^+,010) + (3^-,100)\}Pmmn
\end{aligned}
$$

以上展开式中平移矢量都采用 $P6_3/mmc$ 的基矢.可见共有 12 种畴，最多有 11 种畴壁，即上式大括号内除全同操作 1 之外其余 11 个操作表示的畴壁.这 11 种畴壁又分成两大类.第一类是平移畴，畴间的平移量为 $\boldsymbol{\tau}_1 = t(0,1,0)$，$\boldsymbol{\tau}_2 = t(1,1,0)$ 和 $\boldsymbol{\tau}_3 = t(1,0,0)$，见图 10-8。第二类是取向畴，不同取向畴间呈三次旋转对称关系，见图 10-7。初看起来，上

述陪集展开式中有些三次旋转操作需与平移组合，但这些平移方向都垂直于三次轴，按§1-5的证明，这些平移只改变三次轴的位置，并不使它们变成三次螺旋轴。因此，有序 Ni_3Mo 中不存在平移孪晶。

本章所述相变的群论考虑和畴结构的空间群分析已应用到一些合金[13,14]、铁电性[15]、反铁电性[16]和铁弹性[17]的研究中，估计今后将会有更广泛的应用。

习　　题

1. 讨论(1)无序 A2 型结构至有序 B2 型结构和(2) A2 型至有序 $L2_1$ 型(Heusler 合金型)结构的相变的母子群关系、畴类型数和畴壁的类型。
2. 从点群角度讨论 $BaTiO_3$ 中 $Pm\bar{3}m \to Amm2$ 及 $Pm\bar{3}m \to R3m$ 畸变型相变的母子群关系、畴类型数和畴壁的类型。
3. 比较 8-4-1 节与 10-4-1 节所研究的问题的差别及采用的数学方法的类似处。
4. 从空间群角度讨论 $P4_2bc \to P4_2$ 相变的畴结构。
5. 先分别从点群和平移群的变化再从空间群角度讨论无序 AuCu→ 有序 AuCuI 相变的母子群关系和畴壁的类型。
6. 从空间群角度讨论高温型 β 石英 ($P6_222$) 至低温型 α 石英 ($P3_221$) 相变的母子群关系及 α 石英中的畴结构。
7. 辨别无序和有序 Ni_3Mo 的空间群并从空间群角度讨论 Ni_3Mo 有序化相变的母子群关系和畴结构。
8. 室温时空间群为 $Pm\bar{3}m$ 的 $SrTiO_3$ 在降温到 78K 时变成图 10-13(a) 所示四方结构。
   (1) 验证图 10-13(a) 所示结构的空间群为 $I4/mcm$;
   (2) 作出 $Pm\bar{3}m$ 到 $I4/mcm$ 的最大子群链;
   (3) 把空间群 $Pm\bar{3}m$ 对 $I4/mcm$ 展开成陪集;
   (4) 讨论 $SrTiO_3$ 低温相中可能的畴结构。

参　考　文　献

[1] H. Wondratschek and W. Jeitschko, *Acta Cryst.*, **A**32(1976), 664.
[2] C. S. Barrett and T. B. Massalski, Structure of Metals, 3rd revised ed., Pergamon Press, 1980.
[3] W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, New York, 1958.
[4] 郭可信,叶恒强,吴玉琨著,电子衍射图在晶体学中的应用,科学出版社,1983年.
[5] G. Burns and A. M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, New York, 1978.
[6] H. D. Megaw, Crystal Structures: A Working Approach, Saunders, Philadelphia, 1973.
[7] G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, *Acta Cryst.*, **A**30(1974), 431.
[8] M. Guymont, Phys. Rev. **B**18(1978), 5385.
[9] M. Guymont, D. Gratias, R. Portier and M. Fayard, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 38(1976), 629.
[10] 王仁卉,畴壁类型数的群论原理,第三届固体缺陷会议论文集,1985年.
[11] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry, D. Reidel, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.
[12] H. Bärnighausen, Communications in Mathematical Chem. (1980), No. 9, 139.
[13] G. Van Tendeloo, R. Wolf and S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 40(1977), 531.
[14] R. Portier and D. Gratias, Journal de Physique, Colloque C4, *Suppl. au n°* 12, 43(1982), Intern. Conf. on Martensitic Transformations, p. c4—17.
[15] I. S. Zheludev, Ferroelectricity and Symmetry, in: *Solid State Physics*, 26(1971).
[16] J. R. Barkley and W. Jeitschko, *J. Appl. Phys.*, 44(1973), 938.
[17] V. K. Wadhawan, *Phase Transitions*, 3(1982), 3.

第十一章 彩 色 群

以上讨论的 10 种平面晶体学点群、17 种平面群、32 种晶体学点群和 230 种空间群等都只考虑了普通的对称性，即各种原子在晶体中的分布的对称性. 1951 年 A. B. Шубников (A. V. Shubnikov) 发表了关于晶体的反对称性的工作，系统地推导了黑白晶体学点群.随后 H. B. Белов (N. V. Belov) 等进一步推导出了黑白空间群，并将反对称性(黑白两色对称性)的概念进一步推广到彩色对称性. 以上这些开创性的工作均收集在文献[1]中. 此后，关于各种彩色群的推导以及推导方法的改进[2-8]，关于彩色群在晶体磁性[9,10]、铁电性[11]等研究中的应用的工作连续不断，至今仍很活跃. 本章将根据上述文献和有关专著[12-15]简单介绍彩色群的基本概念和推导方法.

§11-1 彩色对称性的基本概念及实际意义

普通对称性只研究原子分布的对称性. 只要某种操作把晶体的几何结构(原子的分布)变换得与该几何结构重合，就认为该操作是晶体的对称操作. 但实际问题中可能有这样的情况: 经某种操作变换后所得的结构较之变换前的结构，就原子分布而言是重合的，但可能电荷反号，或自旋与磁矩反向，等等. 考虑到这些因素，该种操作本身就不再是该种晶体的对称操作了. 如果我们引入一个"反全同操作" p, 它不改变原子的空间位置，只改变其电荷或磁矩等等的符号，则上述操作与此反全同操作 p 组成的复合操作就是该晶体的对称操作.

图 11-1(a) 是一具有点对称性 $4mm$ 的平面图象，共有八个对称操作: 1,2[001], 2 个 4[001], 2 个 $m\langle 100\rangle$ 和 2 个 $m\langle 110\rangle$. 图 11-1(b) 与 (c) 表示同一几何图象，但不同的区域具有不同的颜色. 若考虑颜色，则它们的对称性不再是 $4mm$. 对图 11-1 (b) 所示图象，操作 $4^{+}[001]$, $4^{-}[001]$ 和 $m\langle 110\rangle$ 都不是对称操作，但操作 $4^{+\prime}[001]=p(4^{+}[001])$, $4^{-\prime}[001]=p(4^{-}[001])$ 和 $m'\langle 110\rangle=p(m\langle 110\rangle)$ 则是对称操作. 此处

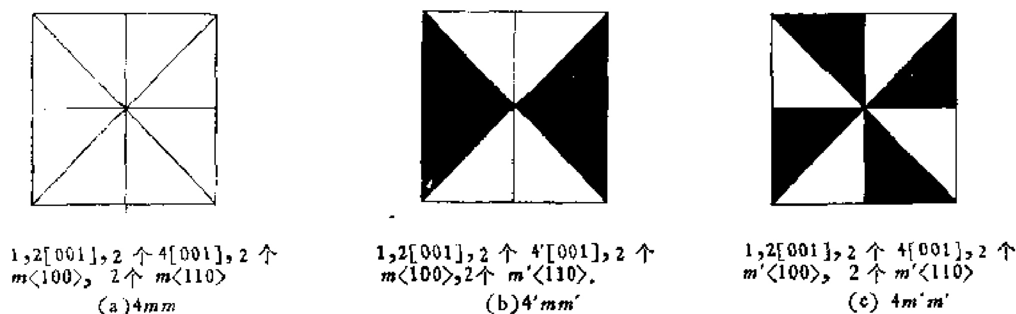


图 11-1 平面点群 $4mm$ 及由它引伸出的黑白点群

p 是交换图象的黑白颜色的反全同操作. p 与普通对称操作组成的复合操作(符号右上角有一撇)被称为反对称操作. 包含有反对称操作的群叫做黑白群或两色群. 在图 11-1

中还标出了每种图象所具有的对称操作和黑白点群的符号.

图 11-2 表示正尖晶石型 $CoAl_2O_4$ 结构(空间群为 O_h^7-$Fd\bar{3}m$) 中 Co 原子的位置及磁矩方向[12]. Co 位于氧离子组成的四面体的间隙中. 这些 Co 分成两组，一组位于图中立方体的顶点和面心处，另一组位于 $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ 及相应的面心平移后的位置. 两组 Co 原子的磁矩方向相反，这在图中用不同取向的箭头标出. 空间群 $Fd\bar{3}m$ 的 HM 完全符号是 $F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$, 我们已在 9-1-2 节中讨论了具有这种空间群的金刚石型结构的对称特征. 对 $CoAl_2O_4$ 的磁结构而言，$4_1\langle 100\rangle$, $d\langle 100\rangle$, $2\langle 110\rangle$以及 $\bar{1}$ 等操作都不是对称操作，而应改成相应的反对称操作. 因此，$CoAl_2O_4$ 的磁结构用黑白空间群 $Ш_{227}^{130}$——$Fd'3m$ 描述.

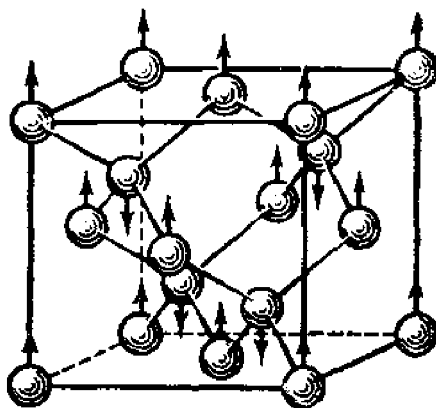


图 11-2 尖晶石型 $CoAl_2O_4$ 结构中 Co 原子的位置和磁矩的方向

黑白群不但可用来描述磁矩取两个值时的磁结构，还可用来描述铁电结构(带正电荷或负电荷的离子)以及具有规则分布着的空着的和填充了的多面体的晶体结构. 黑白平面群还可用来描述薄膜的对称性. 总之，如果给空间群中每一点加上一个“载荷”，而这载荷只取两个反号的值(比如说＋1 与－1)，就可用白色(＋1)与黑色(－1)来描述它.

黑白对称性的概念可以进一步推广到彩色对称性. 如果空间中每一点的载荷或某非几何参数不只取两个值，而可以取 3,4,6,…个值，我们就得到 3,4,6,…色对称性. 例如，磁矩就可以不仅有两种取向，也可以有更多的取向，比如说＋1,0,－1,等等. 此外，彩色群还可用来描述晶体中缺陷的分布，空间调幅结构[12]，以及等克分子浓度的固溶体的有序结构[5]. 例如，对于由克分子浓度各为 1/3 的 NaCl, KCl 和 RbCl 构成的固溶体的有序结构，我们可用三种颜色分别代表 Na^+,K^+ 和 Rb^+ 这三种性质相近的离子，用三色空间群描述这种结构.

§11-2 推导彩色群的原理和方法[2-4]

设 G^s 是一个 s 色群，其中有些操作 $h_1,h_2,\cdots$ 只改变客体的几何位置，不改变其颜色；另一些操作 $g_1',g_2',\cdots,g_i',\cdots$ 则不但改变客体的几何位置，而且还改变其颜色. 这样的操作 g_i' 是由 g_i 与 p_i 组成的复合操作:

$$g_i' = p_i g_i \tag{11-1}$$

其中 g_i 是仅变换几何位置的普通对称操作，p_i 是与之伴随的仅变换颜色而不改变几何位置的操作. 在黑白群中，只有一个 $p_i = p$, 它就是前已述及的反全同操作.

若 h 与 h_1 是 G^s 中的不改变第一种颜色的对称操作，它们把某第一种颜色的客体(原子团)各变换成另一位置的仍具有第一种颜色的同类客体(原子团)，那么，hh_1 与 h^{-1} 也不会改变第一种颜色. 按照 §3-3 关于子集合是否为群的检验标准，群 G^s 中所有不改

变第一种颜色的对称操作构成了群 G' 的一个子群 H.

设 g_i' 是群 G' 中某一个把第一种颜色的某客体变换成在另一位置的第 i 种颜色的同样客体的对称操作，显然陪集 $g_i'H$ 中所有对称操作都把第一种颜色变成第 i 种颜色. 另一方面，设另有任意的把第一种颜色变成第 i 种颜色的对称操作 k'，则复合操作 $g_i'^{-1}k'$ 必把第一种颜色仍变回到第一种颜色，即 $g_i'^{-1}k' = h$，h 是子群 H 中的某一操作，因此 $k' = g_i' \cdot h$，即 k' 在陪集 $g_i'H$ 内.

因此，若把群 G' 展开成其子群 H 的陪集：

$$G' = H + g_2'H + g_3'H + \cdots + g_s'H \tag{11-2}$$

则第 i 个陪集 $g_i'H$ 内就包含着群 G' 中全部把第一种颜色变换成第 i 种颜色的对称操作.

由 §3-3 所述陪集展开定理显见，H 是 G' 的一个指数为 s 的子群.

现在让我们探讨，子群 H 应具备何种性质，其中的对称操作 h 才能不但使第一种颜色不变，而且使任意的颜色都不变.

设 g 是某个保持第 i 种颜色不变的对称操作，则复合操作 $g_i'^{-1} \cdot g \cdot g_i'$ 中的三个组成部分依次把第一种颜色变成第 i 种颜色 (g_i')，再变成第 i 种颜色 (g)，最后变成第一种颜色 ($g_i'^{-1}$)，即复合操作 $g_i'^{-1} \cdot g \cdot g_i'$ 是子群 H 中某操作 h. 因此 $g = g_i' \cdot h \cdot g_i'^{-1}$. 反之，任一个形如 $g = g_i' \cdot h \cdot g_i'^{-1}$ 的操作都保持第 i 种颜色不变，因为它的三个组成部分依次把第 i 种颜色变换成第一种颜色 ($g_i'^{-1}$)，再保持为第一种颜色 (h)，最后再变回为第 i 种颜色 (g_i'). 综合这两方面可知，g 的集合 $\{g\} = g_i'Hg_i'^{-1}$ 是 H 的共轭子群.

因此，当且仅当 H 是 G' 的不变子群(或称自轭子群或正规子群)时，H 内的操作不改变任何颜色. 相应地，陪集 $g_i'H$ 内的操作则把第一种颜色变成第 i 种颜色.

例如，图 11-1(b) 所示黑白点群 $G^{(2)} = 4'mm'$ 有一个指数为 2 的不变子群 $H = 2mm$，它的四个对称操作是 1,2[001],m[100] 和 m[010]，经它们变换后，图 11-1(b) 所示图案颜色不变. 群 $G^{(2)}$ 对 H 展开的另一陪集 $\{4^{+\prime}[001],\ 4^{-\prime}[001],\ m'[110],\ m'[1\bar{1}0]\}$ 中的任一操作则把图案中的白色区变到黑色区或把黑色区变到白色区. 类似地，图 11-1(c) 所示黑白点群 $4m'm'$ 的不变子群是点群 4.

下面还要进一步探讨：当陪集 $g_i'H$ 内的操作把第一种颜色变成了第 i 种颜色时，这些操作会把第 j 种颜色变成什么颜色？

由 3-3-5 节，当且仅当 H 是 G' 的不变子群时，群 G' 对其子群 H 展开（见式(11-2))所得 s 个陪集 $g_i'H(i = 1,2,\cdots,s)$ 的集合构成一个群. 因此，对任意的 i 与 $j(i,j = 1,2,\cdots,s)$ 不仅可以，也只能够找到一个 k，使式(11-2)中第 i 个陪集与第 j 个陪集之乘积等于第 k 个陪集：

$$(g_i'H)(g_j'H) = g_k'H \tag{11-3a}$$

或

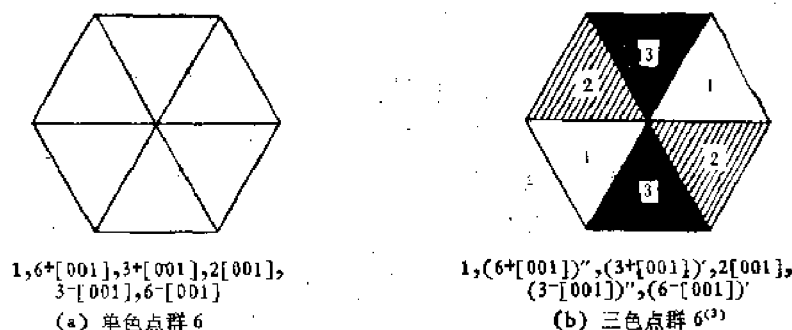
$$g_i'H = (g_k'H)(g_j'^{-1}H) \tag{11-3b}$$

式 (11-3b) 意味着第 i 个陪集 $g_i'H$ 中的操作把第 j 种颜色变成了第 k 种颜色，因为式 (11-3b) 等号右边的两个陪集中的操作依次把第 j 种颜色变换成第一种颜色 ($g_j'^{-1}H$)，再变换成第 k 种颜色 ($g_k'H$).

由群的重排定理(3-1-2 节)可知，若令式(11-3a)中陪集 g'_iH 依次为式(11-2)中第 1,2,…, s 个陪集,即令 i 依次等于 1,2,…, s, 则陪集 g'_kH 也依次取遍式(11-2)中的 s 个陪集,只不过顺序可能不同. 于是式(11-3b)意味着陪集 g'_iH 内的操作把第 1,2,…, s 种颜色分别变成 s 种颜色中的一种颜色，且它们互相不重复. 现举一个三色群 ($s=3$) 的例子说明如下.

图 11-3(b) 表示由三种颜色组成的图案，其点群 $G^{(3)}$ 为三色群 $6^{(3)}$,它包括下列对称操作:

$$G^{(3)}=\{6^{(3)}\}=\{1,(6^+[001])'',(3^+[001])',2[001],\\ (3^-[001])'',(6^-[001])'\} \tag{11-4}$$



(a) 单色点群 6　　(b) 三色点群 $6^{(3)}$

图 11-3　平面点群 6 及由它引伸出的三色点群 $6^{(3)}$

且具有一个指数为 3 的不变子群 $H=\{2\}$:

$$H=\{2\}=\{1,2[001]\}$$

子群 $H=\{2\}$ 中的操作不改变图 11-3(b) 所示图案中的任何颜色. $G^{(3)}=\{6^{(3)}\}$ 对 $H=\{2\}$ 展开成陪集得

$$\{6^{(3)}\}=\{2\}+(3^+[001])'\{2\}+(3^-[001])''\{2\}=\{1,2[001]\}\\ +\{(3^+[001])',(6^-[001])'\}+\{(3^-[001])'',(6^+[001])''\} \tag{11-5}$$

其中第一个陪集内的操作不改变任何颜色，第二个陪集内的操作改变颜色的顺序为 1→2→3→1,第三个陪集内的操作改变颜色的顺序是 1→3→2→1.

以上证明了，任一个 s 色群 G' 有一个由不改变颜色的对称操作组成的指数为 s 的子群 H, G' 按 H 展开[见式(11-2)]所得第 i 个陪集 g'_iH 由 G' 中把第一种颜色变换成第 i 种颜色的对称操作组成. 如果 $(g'_iH)(g'_jH)=g'_kH$, 则陪集 g'_iH 还把第 j 种颜色变换成第 k 种颜色.

另一方面，设式(11-1)中仅改变颜色而不改变几何位置的操作 p_i 本身不是彩色群 G' 中的元,也就是说,对称客体的一个区域只具有一种颜色,这样我们可以仿照 4-3-2 节的方法证明彩色群与一个普通的单色群 G 同构,群 G 中的对称操作由把彩色群 G' 中的对称操作的变换颜色的部分 (p_i) 去掉后剩下的仅变换几何位置的普通对称操作组成:

$$G=H+g_2H+g_3H+\cdots+g_sH \tag{11-6}$$

式(11-6)与(11-2)的不同处仅在于各陪集的代表元,式(11-2)中是 $g'_i=p_i\cdot g_i$, 由仅改变颜色的 p_i 与仅改变几何位置的 g_i 两部分组成,在式(11-6)中则是 g_i.

例如,当 $G'=4'mm'$ 或 $4m'm'$ 时,与之同构的是 $G=\{4mm\}$; 当 $G'=6^{(3)}$ [见式(11-4)]时,与之同构的群是 $G=\{6\}$, 见图 11-3(a).

据此可得推导 s 色群的方法：依次研究每一个普通群 $\boldsymbol{G}$，找出其指数为 s 的不变子群 $\boldsymbol{H}$；把 $\boldsymbol{G}$ 展开成 $\boldsymbol{H}$ 的陪集式(11-6)，然后把陪集的代表操作 $g_i(i=2,3,\cdots,s)$ 换成相应的改变颜色的操作 g_i'

$$g_i' = p_i g_i$$

式中 p_i 是不变换几何位置，仅把第一种颜色变换成第 i 种颜色的操作．这样就得到了与 $\boldsymbol{G}$ 同构的 s 色群 $\boldsymbol{G}^s$：

$$\begin{aligned} \boldsymbol{G}^s &= \boldsymbol{H} + g_2'\boldsymbol{H} + g_3'\boldsymbol{H} + \cdots + g_s'\boldsymbol{H} \\ &= \boldsymbol{H} + p_2g_2\boldsymbol{H} + p_3g_3\boldsymbol{H} + \cdots + p_sg_s\boldsymbol{H} \end{aligned} \qquad (11\text{-}7)$$

§11-3　黑白平面点群和会聚束电子衍射群

如果暂不考虑三色以上的群，就可以按颜色把晶体中的对称群分成三类．以平面点群为例，第一类是普通的单色点群，即 §2-1 讨论的十种平面点群；第二类是灰色平面点群，也有十种，见 11-3-2 节；第三类是黑白平面点群，有十一种，见 11-3-1 节．文献中通常把这三类共 31 个平面点群一起称为 Шубников（舒布尼科夫)平面点群．当用会聚束电子衍射研究薄晶体的对称性时，可将薄晶体区分成 31 个衍射群，我们称之为会聚束电子衍射群，它们恰对应于这 31 个平面点群，详见 11-3-3 节．

11-3-1　黑白平面点群

表 11-1 列出了由表 2-1 所载 10 种普通平面点群推导黑白（两色）平面点群的过程．首先找出每个普通平面点群 $\boldsymbol{G}$ 的所有指数为 2 的子群 $\boldsymbol{H}$．根据 §3-3 可知，它们都是不变子群．在 10 种普通平面点群中，点群 1 与 3 没有指数为 2 的子群，而点群 $2mm$，$4mm$ 和 $6mm$ 则各有两个指数为 2 的子群．把群 $\boldsymbol{G}$ 中不属于 $\boldsymbol{H}$ 的对称操作 g 都换成反对称操作 $pg = g'$（此处 p 表示交换黑与白两种颜色的反全同操作），就得到了表 11-1 中第四栏所列的11种黑白平面点群．

图 11-4 示出了 11 个黑白平面点群．对于每一个黑白平面点群，左图中给出等效点的配置，右图给出对称元素的配置．在左图中，空心圆圈和黑圆点分别表示白色和黑色的客体．在右图中，n 次反轴（黑白轴）用空心的正 n 边形表示，反镜面（黑白镜面）则用带有短横线的直线表示．

11-3-2　灰色平面点群

在普通的单色平面点群 $\boldsymbol{G}$ 中，不存在改变颜色的操作；在黑白平面点群中，也不存在单纯改变颜色而不改变几何位置的操作 p．黑白群 $\boldsymbol{G}^{(2)}$ 中有一半对称操作是改变几何位置的操作 g_i 与改变颜色的操作 p 的乘积，这里 $g_i \neq 1$（全同操作）；另一半对称操作 h_i 则是仅改变几何位置的操作，而且 $h_i \neq g_i$．在灰色群 $\boldsymbol{G}'$ 中则既包含有单纯改变颜色而不改变几何位置的操作 p，也包含仅改变几何位置的操作 $h_i \in \boldsymbol{H}$，因此灰色群 $\boldsymbol{G}'$ 可表为

$$\boldsymbol{G}' = \boldsymbol{H} + p\boldsymbol{H} = \{1 + p\} \times \boldsymbol{H} \qquad (11\text{-}8)$$

式中 $\boldsymbol{H}$ 是由仅改变几何位置的操作构成的普通的群，p 是仅改变黑白颜色的操作，它与

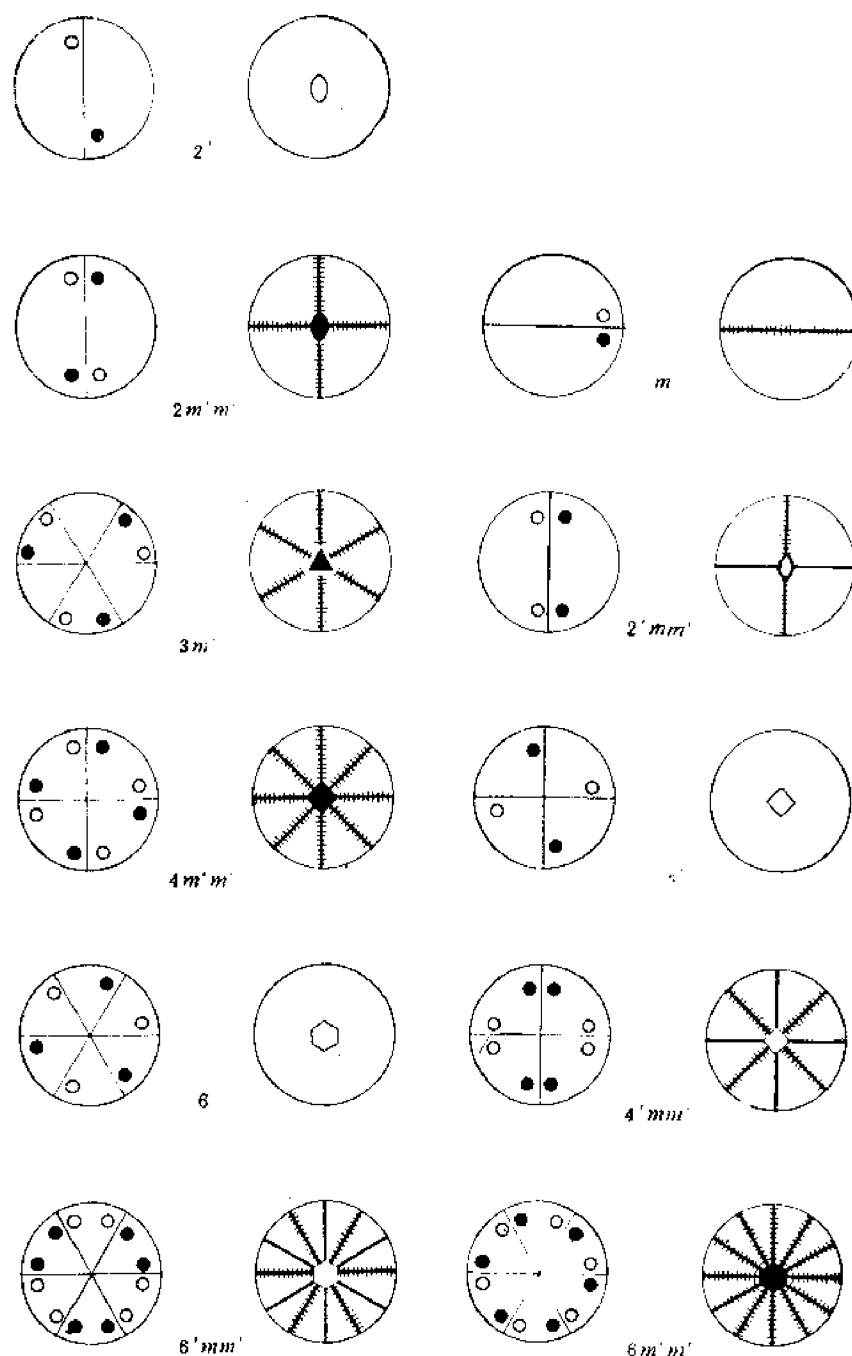


图 11-4 黑白平面点群的等效点(左图)和对称元素(右图)的配置

仅改变几何位置的操作 $h_i \in \boldsymbol{H}$ 可交换，它与全同操作一起构成 2 阶群。因此，按 3-4-1 节，可将灰色群 $\boldsymbol{G}'$ 表示为群 $\{1, p\}$ 与普通群 $\boldsymbol{H}$ 的外直积。

普通群描述具有一种颜色的客体；s 色群描写的客体分成 s 部分，每一部分各具有一种颜色；灰色群描述的对象在改变颜色(用操作 p 作用)之后仍复原，即颜色不变，因而没有颜色。

表 11-1 黑白平面点群的推导

普通平面点群	指数为 2 的子群		与普通平面点群同构的黑白平面点群
	名　称	对称操作	
1			
m	1	1	m'
2	1	1	$2'$
$2mm$	2 m	1,2 $1,m_v$	$2m'm'$ $2'mm'$
3			
$3m$	3	$1,3^+,3^-$	$3m'$
4	2	1,2	4
$4mm$	4 $2mm$	$1,4^+,4^-,2$ $1,2,m[100],m[010]$	$4m'm'$ $4'mm'$
6	3	$1,3^+,3^-$	6
$6mm$	6 $3m$	$1,6^+,6^-,3^+,3^-,2$ $1,3^+,3^-,m[100],m[110],m[010]$	$6m'm'$ $6'mm'$

按式(11-8),依次取 H 为十种普通平面点群之一，就可得到共十种灰色平面点群，其阶为相应的普通平面点群的阶的 2 倍.

11-3-3 会聚束电子衍射群

寻常电子衍射是以近乎平行的电子束射入试样，其透射束与衍射束在衍射图上分别构成透射斑点与衍射斑点;而会聚束电子衍射则是以足够大会聚角的电子束射到试样上，其透射束和衍射束分别扩展成盘,盘内还有一定的强度分布,从而可提供更多的信息. 有关会聚束电子衍射的基本知识见参考文献[16]和[17].

利用会聚束电子衍射图的对称性可以测定平行于入射束方向的下列对称元素: n 次轴 ($n = 1,2,3,4,6$) 和铅垂镜面 m_v (即平行于入射束的镜面). 如果利用倒易性原理并以满足 Bragg 条件的方向入射,由会聚束电子衍射图还可测定下列对称元素: 水平镜面 m_h(即垂直于入射束的镜面),倒反中心 $\bar{1}$,水平二次轴 2_h(即垂直于入射束的二次轴)以及平行于入射束的 $\bar{4}$ 轴. 以上这些对称元素示意地绘入图 11-5 中. 现在我们探讨,与这些对称元素相联系的对称操作以及它们组成的复合操作能构成什么样的对称群.

倒反操作 $\bar{1}$、水平 2 次旋转 2_h、以及对水平镜面的反映 m_h 这三者中仅一种是独立的,其余两者都可表示为它与普通的平面点对称操作 (n 和 m_v) 的复合操作. 例如 $\bar{1} = 2 \cdot m_h$, $2_h = m_v \cdot m_h$. 此外, $\bar{4}^+ = 4^- \cdot m_h$. 因此,会聚束电子衍射所能测定的点式操作,就是普通的二维点式操作、水平镜面反映 m_h 以及它们组成的复合操作. 若把 m_h 操作当作是改变颜色的反全同操作 p, 我们就可把会聚束电子衍射群分成下列三类:

(1) 单色点群: 只含有普通的平面点对称操作,不含任何改变颜色的操作 m_h, 这样的点群就是表 2-1 与图 2-2 所示的 10 种普通平面点群.

(2) 灰色点群：薄膜具有水平镜面，或者说，经改变颜色的操作m_h作用后薄膜试样复原(薄膜没有黑白颜色的差别，呈"灰色")。往 10 种普通平面点群分别加上水平镜面即得所有可能的灰色点群。换句话说，灰色点群 G' 是群 $\{1, p = m_h\}$ 与普通点群 H 的外直积：

$$G' = \{1, m_h\} \otimes H = H + m_h H \tag{11-8a}$$

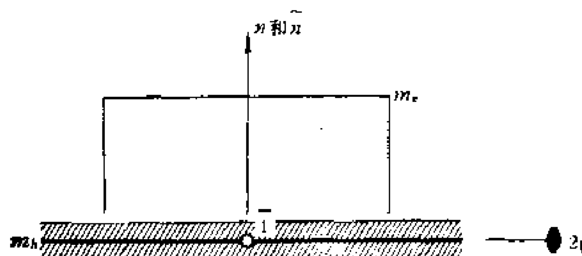


图 11-5 会聚束电子衍射能测定的点对称元素

显然，10 种灰色平面点群的阶分别是相应的 10 种普通平面点群的阶的两倍。

(3) 黑白点群：包含有普通的平面点对称操作与 m_h 组成的复合操作，也就是旋转反映 $\tilde{n} = S_n = (m_h)(n)$ 和绕水平 2 次轴的操作 $2_h = (m_h)(m_v)$，但是不包含仅仅改变颜色的操作 m_h 本身。这就是与 10 种普通平面点群同构的 11 种黑白平面点群，见表 11-1 与图 11-4。

以上三类总共有 31 个点群。当用会聚束电子衍射研究薄膜试样的对称性时，可以测定薄膜试样属于上述 31 种点群中的哪一种，故称它们为会聚束电子衍射群，或 31 种衍射群。

§11-4 黑白平面点阵和黑白平面群[1]

在推导空间群时曾经指出，空间群 G 可展开成它的平移群 T(T 是 G 的不变子群)的陪集：

$$G = T + (W_2, w_2)T + \cdots + (W_h, w_h)T \tag{11-9}$$

式中每个陪集的代表性操作 (W_i, w_i) 的点操作部分 W_i 的集合构成一个晶体学点群 G_P：

$$G_P = \{1, W_2, W_3, \cdots, W_h\}$$

如§11-2 所述，黑白空间群 $G^{(2)}$ 与某一个普通空间群 G 同构，它们有个指数为 2 的子群是公共的。因此，为要推导黑白空间群，应该先寻找普通空间群 G 的指数为 2 的子群。为此，一方面要找出点群 G_P 的指数为 2 的子群，把式(11-9)中的 (W_i, w_i) 中的一半变成反对称操作；另一方面还要找出平移群 T 的指数为 2 的子群，让一半的平移操作变成既平移又改变颜色的反对称操作。描述包含有反平移的平移群的点阵叫黑白点阵。不但把黑白点群与单色点阵组合可得到黑白空间群，而且把黑白点阵与单色点群或黑白点阵与黑白点群组合也可得到黑白空间群。

黑白点阵应遵从下列基本原则：

(1) 两黑阵点之间的位矢或两白阵点之间的位矢都代表不改变颜色的平移矢量，即每种颜色的点阵都代表上述平移群 T 的指数为 2 的子群，它由不改变颜色的平移操作组成。因此，黑白点阵中的黑点阵与白点阵应该是一样的、但互相错开的点阵。

(2) 颜色不同的两阵点之间的位矢代表改变颜色的平移操作，两次施以这种平移应该等于在该方向的不改变颜色的平移操作。因此，黑阵点应位于两白阵点连线的中点。

（3）正如§2-2和5-1-1节中推导单色点阵时要求各点阵具有相应的点阵点群的对称性一样，黑白点阵也应该具有相应的点阵点群的对称性．由此不难证明，黑阵点只能位于白点阵的棱边中点、面心或体心处，即下列位置：$\frac{1}{2}00$，$0\frac{1}{2}0$，$00\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$．例如，当白点阵在$C$面的中心有阵点时，即阵点位于 000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 处，见图 11-6(a)，黑阵点不能位于 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ 和 $\frac{3}{4}\frac{3}{4}0$ 处［图 11-6(b)］，尽管这是两个白阵点 000 和 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 的连线的中点．这是因为，由§2-2和5-1-1节可知，凡是C面有心时，C面必为矩形，且必有平行于C面某棱边的2次轴，比如说沿 $\boldsymbol{b}$ 方向的2次轴．如果 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ 和 $\frac{3}{4}\frac{3}{4}0$ 处有黑阵点，这2次轴就要求在 $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$ 和 $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$ 处也有黑阵点，见图 11-6(c)．其后果是黑点阵变成了以 $\boldsymbol{a}/2$ 和 $\boldsymbol{b}/2$ 为周期的在C面无心的点阵，与白点阵不一样了，这与第（1）条原则相违背．或者让白点阵在 $\frac{1}{2}00$ 和 $0\frac{1}{2}0$ 处也补充阵点［见图 11-6(d)］使之与黑点阵一样，这时就应取 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}/2$ 为基矢，黑阵点就恰位于白点阵C面的中心了．

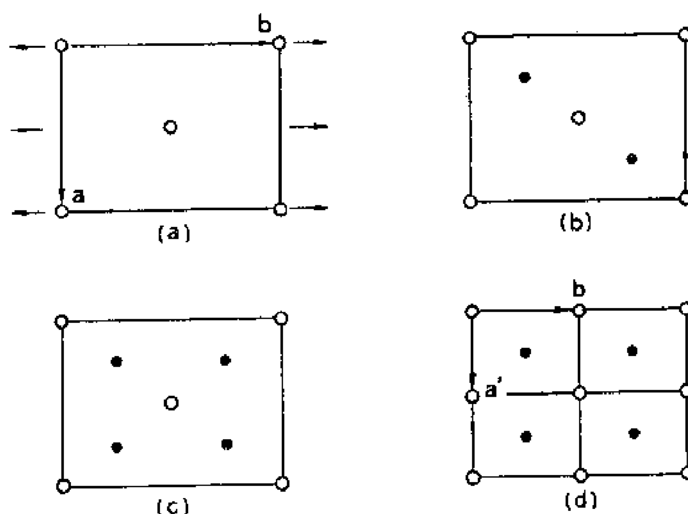


图 11-6　在白点阵的 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ 处不可能有黑阵点

(a) C 心白点阵及沿 $\boldsymbol{b}$ 方向的2次轴；

(b) 在 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ 和 $\frac{3}{4}\frac{3}{4}0$ 处有 C 心黑点阵的阵点；

(c) 2次轴要求在 $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$ 和 $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$ 处也有黑阵点；

(d) 黑阵点位于白点阵C面中心，但 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}/2$

根据上述原则可推导出所有的黑白平面点阵．黑白平面点阵总共有5个，即斜交晶系的 p'_b，矩形晶系的 p'_b，p'_c 和 c' 以及正方晶系的 p'_c，见图 11-7．p'_b 表示 $\boldsymbol{b}$ 方向棱边的中点与顶点颜色相反，p'_c 表示C面中心与顶点颜色相反，c' 则表示两套互相错开 $\boldsymbol{a}/2$ 或 $\boldsymbol{b}/2$ 的 c 心矩形格点颜色相反．

推导黑白平面群的步骤是：

（1）对 10 种普通平面点群中的每一种，找出与之相协调的单色和黑白点阵以及与此点群同态的单色空间群.

例如，为推导与 $2mm$ 同态的黑白平面群（二维空间群），先列出与之相协调的五种点阵为：p, c, p'_b, p'_c, c'；与此点群同态的单色的空间群是 $p2mm$, $p2mg$, $p2gg$, $c2mm$（表 2-3）.

（2）把单色点阵与黑白点群组合. 方法是把每个单色空间群中的生成对称元素依次变成黑白对称元素，每次使半数对称操作变成改变颜色的操作.

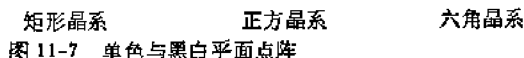


图 11-7　单色与黑白平面点阵

就上例而言，由单色空间群 $p2mm$ 推导出了 $p2'mm'$, $p2m'm'$；由 $p2mg$ 得到 $p2'm'g$, $p2'mg'$ 和 $p2m'g'$，由 $p2gg$ 得到 $p2'gg'$ 和 $p2g'g'$；由 $c2mm$ 得到 $c2'mm'$ 和 $c2m'm'$.

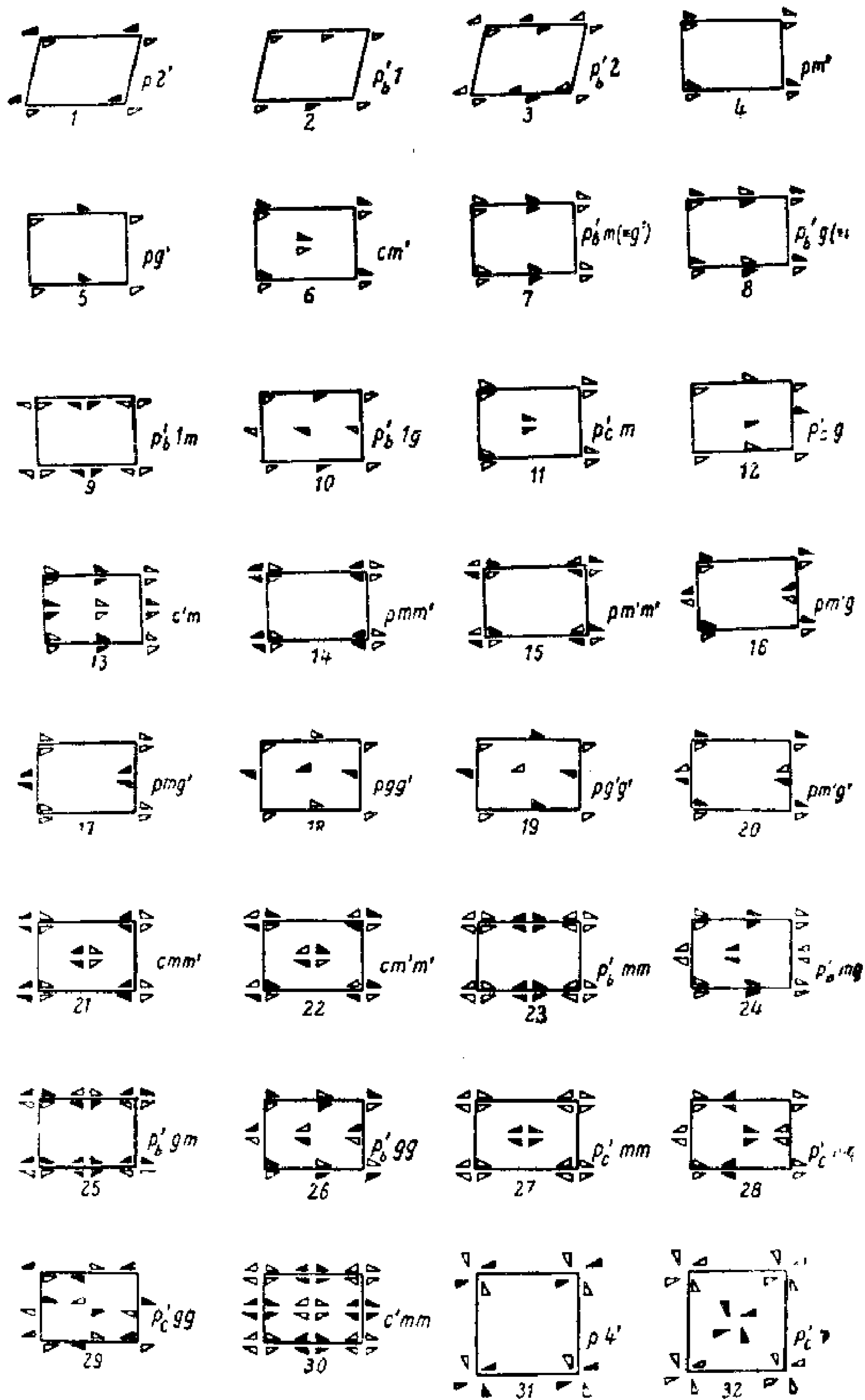
（3）把黑白点阵与单色点群组合. 方法是把每个单色空间群中的单色点阵依次变成相应的各黑白点阵. 当黑白点阵相对于对称元素的配置有两种不等价的取向时，就会得到多一倍的黑白空间群.

仍就点群 $2mm$ 的例子说明如下：

（1）单色空间群 $p2mm$, $p2mg$ 和 $p2gg$ 中的单色点阵 p 变成黑白点阵 p'_b 后得到 p'_bmm, p'_bmg, p'_bgm 和 p'_bgg. 其中 p'_bmg 的镜面 m 垂直于 $\boldsymbol{a}$ 方向，亦即平行于黑白平移方向 $\boldsymbol{b}$，而 p'_bgm 的镜面 m 则垂直于黑白平移方向 $\boldsymbol{b}$. 它们的差别在于黑白点阵相对于 m 和 g 两对称元素的取向不同.

（2）单色点阵变成黑白点阵 p'_c 后得到 p'_cmm, p'_cmg 和 p'_cgg.

（3）单色点阵变成黑白点阵 c' 后得到 $c'mm$.



p2'
1
p'b1
2
p'b2
3
pm'
4
pg'
5
cm'
6
p'b m(≡g')
7
8
p'b 1m
9
p'b 1g
10
p'c m
11
p'c g
12
c'm
13
pmm'
14
pm'm'
15
pm'g
16
pmg'
17
pgg'
18
pg'g'
19
pm'g'
20
cmm'
21
cm'm'
22
p'b mm
23
p'a mg
24
p'b gm
25
p'b gg
26
p'c mm
27
28
p'c gg
29
c'mm
30
p4'
31
32

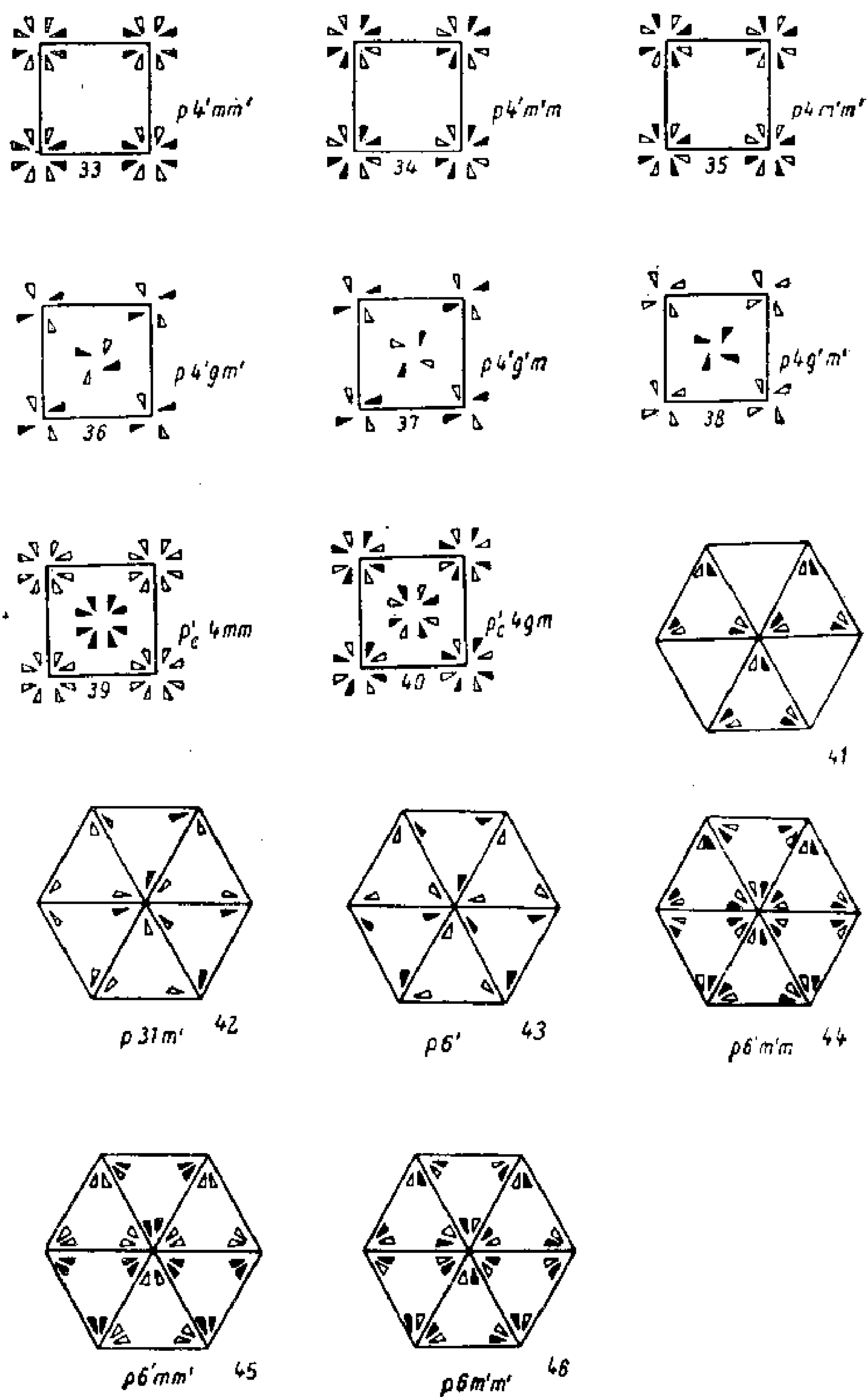


图 11-8　46 个黑白平面群

按以上步骤依次推导与 10 种单色平面点群同态的黑白平面群，共有 46 种，其等效点位置图示于图 11-8. 以上作为例子推导出的与点群 $2mm$ 同态的黑白平面群就是图 11-8 中的第 14 至 30 号黑白平面群.

必须指出，上述步骤(3)中把黑白点阵与单色点群组合的结果，自动地派生出了黑白对称元素，故无需再考虑黑白点阵与黑白点群的组合. 仍就上例而言，参考图 10-6 显见，群 $p_b'mm$ 中第一个 m 也同时是 g'，第二个 m 则与 m' 交替地分布着. 因此 $p_b'mm = p_bg'm = p_bmm' = p_b'g'm'$.

为描述薄膜的微观对称性，除上述 46 个黑白平面群外，还有表 2-3 所载 17 个单色平面群和在这 17 个群加上水平镜面后得到的 17 个灰色平面群. 总共加起来是 80 种平面群，对应于本书 §13-3 将要讨论的层状群 G_2^3. Goodman[18,19] 最近详细讨论了如何用电子衍射测定它们并进而测定晶体的三维空间群.

§11-5 黑白三维对称群[1,4,14]

以上两节以二维群为例说明了黑白点群、黑白点阵和黑白空间群的基本概念和推导方法. 用同样的方法可以推导出三维的黑白点群、黑白点阵和黑白空间群.

表 11-2 按晶系分类列出了 32 个普通晶体学点群以及由它们推导出 58 个黑白点群的过程. 黑白点群的 Hermann-Mauguin 符号用右上角的撇表示该对称元素是黑白的，

表 11-2 58 个黑白三维点群

晶系	普通点群			黑白点群	
	Schoenflies 符号	Hermann-Mauguin 符号	点群的阶数	Schoenflies 符号	Hermann-Mauguin 符号
三斜	C_1	1	1	无	
单斜	C_i	$\bar{1}$	2	$C_i(C_1)$	$\bar{1}'$
	C_2	2	2	$C_2(C_1)$	$2'$
	C_{1h}	m	2	$C_{1h}(C_1)$	m'
	C_{2h}	$2/m$	4	$C_{2h}(C_2)$	$2/m'$
				$C_{2h}(C_{1h})$	$2'/m$
				$C_{2h}(C_i)$	$2'/m'$
正交	D_2	222	4	$D_2(C_2)$	$2'2'2$
	C_{2v}	$2mm$	4	$C_{2v}(C_2)$	$2m'm'$
				$C_{2v}(C_{1h})$	$2'm'm$
	D_{2h}	mmm	8	$D_{2h}(D_2)$	$m'm'm'$
				$D_{2h}(C_{2v})$	$m'mm$
				$D_{2h}(C_{2h})$	$m'm'm$
四方	C_4	4	4	$C_4(C_2)$	$4'$
	S_4	$\bar{4}$	4	$S_4(C_2)$	$\bar{4}'$
	D_4	422	8	$D_4(C_4)$	$42'2'$
				$D_4(D_2)$	$4'22'$
	C_{4h}	$4/m$	8	$C_{4h}(C_4)$	$4/m'$
				$C_{4h}(S_4)$	$4'/m'$

表 11-2 （续）

晶系	普通点群			黑白点群	
	Schoenfiles 符号	Hermann-Mauguin 符号	点群的阶数	Schoenflies 符号	Hermann-Mauguin 符号
四方				$C_{4h}(C_{2h})$	$4'/m$
	C_{4v}	$4mm$	8	$C_{4v}(C_4)$	$4m'm'$
				$C_{4v}(C_{2v})$	$4'mm'$
	D_{2d}	$\bar{4}2m$	8	$D_{2d}(S_4)$	$\bar{4}2'm'$
				$D_{2d}(D_2)$	$\bar{4}'2m'$
				$D_{2d}(C_{2v})$	$\bar{4}'2'm$
	D_{4h}	$4/mmm$	16	$D_{4h}(D_4)$	$4/m'm'm'$
				$D_{4h}(C_{4v})$	$4/m'mm$
				$D_{4h}(D_{2h})$	$4'/mmm'$
				$D_{4h}(D_{2d})$	$4'/m'm'm$
				$D_{4h}(C_{4h})$	$4/mm'm'$
三角	C_3	3	3	无	
	D_3	32	6	$D_3(C_3)$	$32'$
	C_{3v}	$3m$	6	$C_{3v}(C_3)$	$3m'$
	S_6	$\bar{3}$	6	$S_6(C_3)$	$\bar{3}'$
	D_{3d}	$\bar{3}m$	12	$D_{3d}(S_6)$	$\bar{3}m'$
				$D_{3d}(C_{3v})$	$\bar{3}'m$
				$D_{3d}(D_3)$	$\bar{3}'m'$
六角	C_6	6	6	$C_6(C_3)$	$6'$
	C_{3h}	$\bar{6}$	6	$C_{3h}(C_3)$	$\bar{6}'$
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	12	$D_{3h}(C_{3h})$	$\bar{6}m'2'$
				$D_{3h}(C_{3v})$	$\bar{6}'m2'$
				$D_{3h}(D_3)$	$\bar{6}'m'2$
	D_6	622	12	$D_6(C_6)$	$62'2'$
				$D_6(D_3)$	$6'22'$
	C_{6h}	$6/m$	12	$C_{6h}(C_6)$	$6/m'$
				$C_{6h}(S_6)$	$6'/m'$
				$C_{6h}(C_{3h})$	$6'/m$
	C_{6v}	$6mm$	12	$C_{6v}(C_6)$	$6m'm'$
				$C_{6v}(C_{3v})$	$6'mm'$
	D_{6h}	$6/mmm$	24	$D_{6h}(D_{3h})$	$6'/mmm'$
				$D_{6h}(D_{3d})$	$6'/m'mm'$
				$D_{6h}(D_6)$	$6/m'm'm'$
				$D_{6h}(C_{6v})$	$6/m'mm$
				$D_{6h}(C_{6h})$	$6/mm'm'$
立方	T	23	12	无	
	T_h	$m3$	24	$T_h(T)$	$m'3$
	T_d	$\bar{4}3m$	24	$T_d(T)$	$\bar{4}'3m'$
	O	432	24	$O(T)$	$4'32'$
	O_h	$m3m$	48	$O_h(O)$	$m'3m'$
				$O_h(T_d)$	$m'3m$
				$O_h(T_h)$	$m3m'$

其 Schoerflies 符号 $G(H)$ 中的 G 是与这个黑白点群同构的普通点群，H 是 G 和由它推出的黑白点群所公有的不变子群。 $C_1(1)$，$C_3(3)$ 和 $T(23)$ 都没有指数为 2 的

子群，因而无相应的黑白点群. 有些点群有若干个指数为 2 的子群，因而由它推出了若干个黑白点群. 例如由 $C_{4v}(4mm)$ 的两个子群 $C_4(4)$ 与 $C_{2v}(2mm)$ 推出了两个黑白点群: $C_{4v}(C_4)=4m'm'$ 和 $C_{4v}(C_{2v})=4'mm'$, 参看图 11-1.

32 个单色三维点群，58 个黑白三维点群，加上 32 个灰色三维点群，总共是 122 个三维 Шубников 点群. H. Grimmer[20] 把这 122 个三维 Шубников 点群按晶系与生成对称元素排成表，就象化学元素周期表那样. 其排列方法略不同于本书附录 3 把 32 个单色点群排成的表. Grimmer 还指出哪些点群与哪些电、磁性相容.

三维的黑白点阵共 22 个. 由 14 个单色点阵与 22 个黑白点阵推导出的黑白三维空间群共 1191 个. 详细情况请参看文献[1]. 230 个单色空间群，230 个灰色空间群，加上 1191 个黑白空间群，总共是 1651 个 Шубников 空间群.

表 11-3 列出了从一维到三维的普通对称群，单色、灰色以及黑白对称群的个数[12,13].

表 11-3　各种单色、灰色和黑白对称群的个数

对称群的类型	维　数	对称群的个数			
		单色	灰色	黑白	总数
点阵(平移群)	1	1		1	2
	2	5		5	10
	3	14		22	36
点　群	1	2	2	1	5
	2	10	10	11	31
	3	32	32	58	122
空间群	1	2	2	3	7
	2	17	17	46	80
	3	230	230	1191	1651

§11-6　多色群[1,2,4,5,8,12]

多色点群的推导比较容易. 按 §11-2 所述方法，找出 32 个晶体学点群中所有指数为 s 的不变子群，就可得到 s 色晶体学点群. 现以三色点群说明如下.

表 11-4　三色点群的推导

普通晶体学点群	指数为 3 的子群	普通晶体学点群	指数为 3 的子群
$m3m$	$4/mmm$	$6/m$	$2/m$ (不变子群)
432	422	$\bar{3}m$	$2/m$
$\bar{4}3m$	$\bar{4}2m$	6	2 (不变子群)
$m3$	mmm (不变子群)	32	2
$6/mmm$	mmm	$\bar{6}$	m (不变子群)
23	222 (不变子群)	$3m$	m
622	222	$\bar{3}$	$\bar{1}$ (不变子群)
$\bar{6}m2$	$mm2$	3	1 (不变子群)
$6mm$	$mm2$		

表 11-4 列出了普通晶体学点群的全部指数为 3 的子群，其中只有 7 个是不变子群，因而有 7 个三色点群。

目前已知的平面彩色群与三维彩色群的个数分别列于表 11-5 与表 11-6.

第十章所述相变的母子群关系和畴结构也可用彩色群的符号描述[22-24]. 其中低对称性相的任意变体 V_1 的对称群就是彩色群 G' 中不改变颜色的子群 H, 把变体 V_1 变换成其它变体 V_i 的操作就是彩色群中把第 1 种颜色变换成第 i 种颜色的操作，即式(11-2)中的第 i 个陪集 g_iH.

表 11-5 平面彩色群的个数[21]

颜色数	彩色平面点群的个数	彩色平面群的个数
2	11	46
3	2	23
4	4	96
5		14
6	3	90
7		15
8	1	170
9		40
10		75
11		13
12	1	221
13		16
14		32
15		34

表 11-6 三维彩色群的个数[1,12]

颜色数	彩色点群数	彩色空间群数
1	32	230
2	58	1191
3	7	429
4	30	
6	17	
8	9	
12	11	
16	1	
24	5	
48	1	

习　　题

1. 观察图 11-2 所示尖晶石型 $CoAl_2O_4$ 中的 Co 原子的位置.

(1) 写出其空间群 $Fd\bar{3}m$ 的基本对称操作;

(2) 指出其中哪些是 $CoAl_2O_4$ 磁性结构的对称操作;

(3) 指出 $CoAl_2O_4$ 的磁性空间群中不改变磁矩方向的对称操作构成的子群;

(4) 指出 $CoAl_2O_4$ 的磁性空间群(黑白空间群)中的全部对称操作(包括反对称操作), 说明其磁性

空间群符号 $Fd'3m$ 的含义。

2. 按 §11-2 所述的步骤推导三色平面点群 $G^{(3)}$:

(1) 找出阶数为 3 的整数倍的平面点群 G 及其指数为 3 的不变子群 H，写出 G 与 H 中的对称操作;

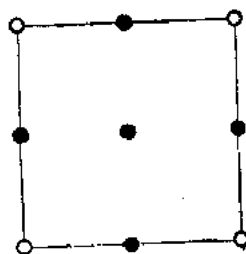


图 11-9

(2) 把 G 展开成 H 的陪集，作出 $G^{(3)}$，指出 $G^{(3)}$ 中各操作的含义;

(3) 给出 $G^{(3)}$ 的等效点配置图。

3. 按第 2 题的方法推导四色平面点群。

4. 说明:

(1) 图 11-9 所示网格不是黑白平面点阵;

(2) 斜交平面晶系中的黑白点阵 p_a 和 p_C 实际上就是 p'_b。

5. 绘出 p'_bmg 的等效点和对称元素配置图，指出 $p_bmg = p'_bg'g = p_cmg' = p'_bg'g'$。

6. 推导与点群 $4mm$ 同态的黑白平面群。

7. 绘出黑白点群 $D_4(C_4) = 42$ 与 $D_4(D_2) = 4'2$ 的等效点和对称元素配置图，说明这两个黑白点群的差别。

8. 推导出 9 个八色三维点群。

参 考 文 献

[1] A. V. Shubnikov, N. V. Belov *et al*, Coloured Symmetry, Pergamon Press, Oxford, 1964

[2] M. Senechal, *Z. Kristallogr.*, **142**(1975), 1.

[3] M. B. Bosisen, *Z. Kristallogr.*, **145**(1977), 197.

[4] D. Harker, *Acta Cryst.*, **A32**(1976), 133.

[5] D. Harker, *Acta Cryst.*, **A37**(1981), 286.

[6] E. F. Bertaut, *Ann. Phys.*, **9**(1975), 93.

[7] E. F. Bertaut, *Ann. Phys.*, **9**(1975), 109.

[8] M. Kucab, *Acta Cryst.*, **A37**(1981), 17.

[9] R. R. Birss, Symmetry and Magnetism, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.

[10] E. F. Bertaut, J. Magn. *Magn. Mater.*, **24**(1981), 267.

[11] I. S. Zheludev, in: Solid State Physics, Vol. 26, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York and London, 1971, p. 429.

[12] B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.

[13] H. D. Megaw, Crystal Structures: A Working Approach, Saunders, Philadelphia, 1973.

[14] G. Burns, Introduction to Group Theory with Applications, Academic Press, New York, 1977.

[15] H. J. Juretschke, Crystal Physics, 1974.

[16] B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London. **A281**(1976), 171.

[17] 王仁卉，会聚束电子衍射，载于朱静等，高空间分辨分析电子显微学，科学出版社，1987 年，第 97 页；或冯国光，物理，**12**(1983)，No. 3，183.

[18] P. Goodman, *Acta Cryst.*, **A40**(1984), 522.

[19] P. Goodman, *Acta Cryst.*, **A40**(1984), 635.

[20] H. Grimmer, *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 839.

[21] J. D. Jarratt and R. L. E. Schwarzenberger, *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 884.

[22] H. Curien and Y. Le Corre, *Bull. Soc. fr. Miner. Crist.*, **81**(1958), 126.

[23] H. Curien and J. Donnay, *Am. Mineral.*, **44**(1959), 1067.

[24] J. Sivardière, *Acta Cryst.*, **A37**(1981), 775.

第十二章　倒易空间的对称性

§12-1　倒易空间的概念及研究其对称性的意义

倒易点阵和倒易空间的概念在晶体几何学、晶体结构的衍射分析、衍射物理和固体物理中应用广泛．本书§5-3以及其它许多有关固体物理学、X射线分析[1]和电子衍射[2]的书籍中都介绍了有关倒易点阵的基本知识，这里不再重复．

对于尺寸无穷大的完整晶体，仅当衍射矢量 $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0$（$\boldsymbol{k}$ 是衍射波波矢，$\boldsymbol{k}_0$ 是入射波波矢，长度均为$1/\lambda$）指着 hkl 倒易阵点时，即仅当

$$\boldsymbol{s}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^* \tag{12-1}$$

时，才可能有不为零的衍射强度．但真实晶体的大小都是有限的，特别是电子衍射的试样多为薄晶体．这使得衍射束的强度分布有一定的角范围，衍射矢量 $\boldsymbol{s}$ 指着倒易阵点附近一定范围内时仍有衍射强度．另一方面，晶体内部还会有各种各样的晶体缺陷（不完整晶体），这使得衍射矢量 $\boldsymbol{s}$ 指着倒易空间中任意点时均有一定的强度(漫散射)．为了描述这一事实，人们常常给倒易空间中任一点都赋与一定的值．例如，对完整晶体的X射线衍射，倒易矢量 $\boldsymbol{s}$ 末端所在的倒易点的值 $A(\boldsymbol{s})$ 定义为正空间电荷密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换[1]，即

$$A(\boldsymbol{s})=\int\rho(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{12-2}$$

$A(\boldsymbol{s})$ 与衍射强度有关，在运动学近似下，衍射强度正比于 $|A(\boldsymbol{s})|^2$．

在晶体结构的X射线衍射分析工作中，人们用X射线衍射及其它方法测得 $A(\boldsymbol{s})$ 之后，就可通过式(12-2)的逆变换

$$\rho(\boldsymbol{r})=\int A(\boldsymbol{s})\exp(-2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{s} \tag{12-3}$$

计算出晶体的电荷密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$，从而测定出晶体结构．如上所述，对于完整的大块晶体，仅当满足条件式(12-1)时，$A(\boldsymbol{s})$ 才有非零值，则式(12-3)化为(见本书8-6-1节或文献[3])

$$\rho(X,Y,Z)=\frac{1}{V_c}\sum_h\sum_k\sum_l F(hkl)\exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)] \tag{12-4}$$

这里 $F(hkl)$ 是结构因子，其表达式见式(4-14a)；V_c 是正空间中一个单胞的体积．

中子衍射是原子核的磁矩对中子流散射的结果，电子衍射是原子核及核外电子产生的静电势 $\phi(\boldsymbol{r})$ 对电子波散射的结果，X射线衍射是电子云对电磁波的散射．三者的散射机制不同，"散射体"也不同，分别为核磁矩、电势和电子．因此，对中子衍射与电子衍射，倒易空间中每一点的值的定义也与式(12-2)不同．例如，对电子衍射，$A(\boldsymbol{s})$ 可定义为[2]

$$A(\boldsymbol{s}) = \frac{2\pi me}{h^2}\int\phi(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \qquad (12\text{-}2a)$$

式中 h 为 Planck 常数，m 与 e 分别为电子质量与电子电荷. 三种衍射方法的机制、实验方法和应用范围虽不相同，但许多数学处理却是一样的. 例如，求出式（12-2a）的逆 Fourier 变换，就可得到类似于式(12-3)与(12-4)的式子，计算出晶体中电势的分布，从而也可测定晶体结构，因为原子核所在处不但电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 高，而且电势函数 $\phi(\boldsymbol{r})$ 也取极大值.

对于不完整晶体，可以把衍射矢量为 $\boldsymbol{s}$ 时的漫散衍射强度 $I_D(\boldsymbol{s})$ 定义为倒易空间中 $\boldsymbol{s}$ 末端所指处之值. 把实验测得的 $I_D(\boldsymbol{s})$ 值进行 Fourier 变换，可以得到描述不完整晶体的结构的统计特征的无序相关度 ϕ_m[4,5].

由于晶体的周期性，在进行结构分析时，我们只需知道一个初基胞内散射体[电荷密度 $\rho(X,Y,Z)$，电势函数 $\phi(X,Y,Z)$ 等等]的分布. 由于晶体的对称性，我们也不必利用式(12-4)对正空间初基胞中每一点计算散射体的分布，而只需计算其中一个基本单元（即 8-2-3 节中所述无对称单元)内散射体的分布. 晶体的对称操作可把这基本单元变换成整个初基胞. 对于一个其点群的阶为 h 的晶体，其基本单元与初基胞的体积比为 $1:h$.

若倒易空间也具有一定的对称性，即指数 hkl 不相同的结构因子 $F(hkl)$ 之间还有一定的联系，则结构分析工作还可大大简化，只需测定倒易空间中一个基本单元内的倒易点的结构因子. 例如，若倒易空间具有对称中心和过 $\boldsymbol{a}^*$ 与 $\boldsymbol{b}^*$ 的镜面，则倒易空间的 1/4 的区域，比如 h 从 $-\infty$ 到 $+\infty$，k 和 l 从 0 到 $+\infty$ 的区域就是一个基本单元. 我们只需测量这区域内的结构因子 $F(hkl)$. 事实上，倒易空间的确具有一定的对称性，此对称性主要决定于正空间的对称性. 本章将探讨倒易空间与正空间的对称性的关系及其在晶体结构测定和其它衍射分析工作中的应用.

§ 12-2　倒易空间的对称性

在 8-6-3 节中已经证明了，把某标量函数 $f(\boldsymbol{r})$ 施以操作 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 之后所得的函数 $(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})f(\boldsymbol{r})$ 在 $\boldsymbol{r}$ 处的值，恰是 $f(\boldsymbol{r})$ 函数在 $\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{w})$ 处的值：

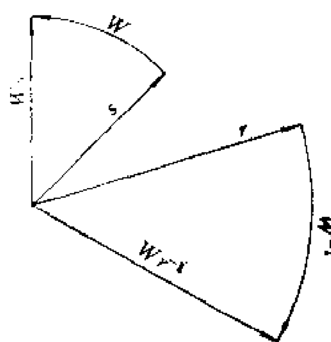


图 12-1　说明 $(\boldsymbol{W}\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{r} = \boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r})$

$$(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})f(\boldsymbol{r}) = f[\boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{w})] \qquad (12\text{-}5)$$

若函数 f 的自变量 $\boldsymbol{r}$ 总是伴随着另一矢量 $\boldsymbol{s}$ 以标量积的形式出现，即 $f = f(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})$，则由图 12-1 显见，$(\boldsymbol{W}\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{r} = \boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r})$，将它代入式(12-5)可得

$$\boldsymbol{W}f(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}) = f[\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r})] = f[(\boldsymbol{W}\boldsymbol{s})\cdot\boldsymbol{r}] \qquad (12\text{-}6)$$

利用式(12-5)和(12-6)及倒易空间各点的值的定义式(12-2) 或 (12-2a)，很容易推导出倒易空间固有的共轭对称性及由正空间的对称性派生出的倒易空间的对称性.

1. 若点操作 $\boldsymbol{W}$ 是晶体的某一对称操作，则 $\boldsymbol{W}$ 也是倒易空间的对称操作

由式(12-5)，(12-2)与(12-6)有

$$\boldsymbol{W}A(\boldsymbol{s}) = A(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{s})$$
$$= \int \rho(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$
$$= \int \rho(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{W}\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$

进行变量替换 $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{W}\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r}'$ 后得

$$\boldsymbol{W}A(\boldsymbol{s}) = \int \rho(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{r}')\exp(2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'$$
$$= \int \boldsymbol{W}\rho(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{12-7}$$

设 $\boldsymbol{W}$ 是晶体的对称操作

$$\boldsymbol{W}\rho(\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r}) \tag{12-8}$$

将它代入式(12-7)立即可得

$$\boldsymbol{W}A(\boldsymbol{s}) = A(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{s}) = \int \rho(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$
$$= A(\boldsymbol{s}) \tag{12-9}$$

即 $\boldsymbol{W}$ 也是倒易空间的对称操作．换句话说，倒易空间具有晶体空间的点对称性．

2. Friedel 定律和倒易空间的共轭对称性

由式(12-2)，注意到电荷密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 是实数，可得

$$A(-\boldsymbol{s}) = \int \rho(\boldsymbol{r})\exp(-2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$
$$= A^*(\boldsymbol{s}) \tag{12-10}$$

对于大块完整晶体，仅当 $\boldsymbol{s}$ 满足条件式(12-1)时 $A(\boldsymbol{s})$ 才不为零，其值比例于 $F(hkl)$．由式(12-10)

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F^*(hkl) \tag{12-11a}$$

有时把结构因子 $F(hkl)$ 的实部 $A'(hkl)$ 与虚部 $B'(hkl)$ 分开，即

$$F(hkl) = A'(hkl) + iB'(hkl) \tag{12-12}$$

则式 (12-11a) 可表示为

$$A'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = A'(hkl) \tag{12-11b}$$

和

$$B'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -B'(hkl) \tag{12-11c}$$

有时则把结构因子 $F(hkl)$ 表达成下列形式：

$$F(hkl) = |F(hkl)|\exp[i\alpha(hkl)] \tag{12-13}$$

式中 $|F(hkl)|$ 是结构因子 $F(hkl)$ 的模，$\alpha(hkl)$ 是它的相角．这时式 (12-11a) 可表示为

$$|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(hkl)| \tag{12-11d}$$

和

$$\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -\alpha(hkl) \tag{12-11e}$$

在通常情况下，对X射线衍射而言，式(12-10)与(12-11)成立．这意味着，倒易空间具有共轭对称性，且 (hkl) 与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 反射具有相同的强度 (Friedel 定律)．

必须指出，对动力效应比较强的电子衍射中的许多情况，Friedel 定律不成立. 对 X 射线衍射，当晶体中某种原子的吸收限波长略大于入射 X 射线波长时，发生反常色散，Friedel 定律也不成立[1].

当 Friedel 定律成立时，无论晶体是否具有对称中心，衍射图总是具有对称中心. 因此，不能用普通的 X 射线衍射和普通的电子衍射的方法区别 32 个晶体学点群，而只能区分 11 个 Laue 类(见 4-5-1 节).

在 Friedel 定律成立时，如果晶体本身还具有对称中心，即 $\rho(-\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r})$ 则晶体的倒易空间各点的值 $A(\boldsymbol{s})$ 均为实数. 这一命题的证明如下：

由式(12-8)与(12-9)显见，当 $\rho(-\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r})$ 时 $A(-\boldsymbol{s}) = A(\boldsymbol{s})$，再与式(12-10)对比即得

$$A(\boldsymbol{s}) = A^*(\boldsymbol{s}) \tag{12-14a}$$

和

$$F(hkl) = F^*(hkl) \tag{12-14b}$$

即 $A(\boldsymbol{s})$ 和结构因子 $F(hkl)$ 都是实数. 这时式(12-12)中的 $B'(hkl) = 0$，式(12-13)中的 $\alpha(hkl) = 2\pi n$.

3. 若 $(\boldsymbol{W}, \boldsymbol{w})$ 是晶体的对称操作，则与之同形的点操作 $\boldsymbol{W}$ 是倒易空间的对称操作，但平移分量 $\boldsymbol{w} = w_1\boldsymbol{a} + w_2\boldsymbol{b} + w_3\boldsymbol{c}$ 使倒易空间 $\boldsymbol{s}$ 处产生相应的相移 $-2\pi\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{w}$

这一命题的前提条件是 $(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})\rho(\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r})$. 按式(12-5)，这就是 $\rho(\boldsymbol{r}') = \rho(\boldsymbol{r})$，这里 $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{W}^{-1}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{w})$ 或 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{W}\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{w}$. 将这些关系式代入式(12-2)，并注意到式(12-6)，得

$$\begin{aligned} A(\boldsymbol{s}) &= \int \rho(\boldsymbol{r}')\exp[2\pi i\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{W}\boldsymbol{r}') + 2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{w}]d\boldsymbol{r}' \\ &= \exp(2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{w})A(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{s}) \end{aligned}$$

再利用式(12-5)就有

$$\boldsymbol{W}A(\boldsymbol{s}) = A(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{s}) = \exp(-2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{w})A(\boldsymbol{s}) \tag{12-15a}$$

和

$$\boldsymbol{W}F(hkl) = \exp[-2\pi i(hw_1 + kw_2 + lw_3)]F(hkl) \tag{12-15b}$$

就是说，如果 $(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})$ 是实空间的对称操作，则 $\boldsymbol{W}$ 是倒易空间的对称操作，但相差一个相角因子 $\exp(-2\pi i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{w})$. 如果只考虑倒易空间中强度 $|A(\boldsymbol{s})|^2$ 的分布，则 $\boldsymbol{W}$ 就是倒易空间的对称操作.

§12-3 倒易空间对称性在电子密度函数计算中的应用

电子密度函数 $\rho(X,Y,Z)$ 表示晶胞中位矢为 $\boldsymbol{r} = X\boldsymbol{a} + Y\boldsymbol{b} + Z\boldsymbol{c}$ 的点上电子密度的数值，它是由全部 hkl 衍射的结构因子 $F(hkl)$ 按式(12-4)计算而得. $\rho(X,Y,Z)$ 取极大值的位置也就是原子的中心. 原子序数越大，则原子的核外电子数目越多，$\rho(X,Y,Z)$ 的值也越大. 因此，从 $\rho(X, Y, Z)$ 函数的分布可以了解晶胞中各种原子的位置. 若晶体具有一定的对称性，则按 §12-2 所述，倒易空间也有相应的对称性，电子密度

函数计算公式式(12-4)就可以简化.

12-3-1 共轭对称性在电子密度计算中的应用

电子密度函数 $\rho(X,Y,Z)$ 的计算公式为

$$\rho(X,Y,Z)=\frac{1}{V_c}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}F(hkl)\times\exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)]$$

$$=\frac{1}{V_c}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}$$

$$\begin{aligned}\{&F(hkl)\exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)]\\&+F(\bar{h}kl)\exp[-2\pi i(-hX+kY+lZ)]\\&+F(h\bar{k}l)\exp[-2\pi i(hX-kY+lZ)]\\&+F(hk\bar{l})\exp[-2\pi i(hX+kY-lZ)]\\&+F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})\exp[-2\pi i(-hX-kY-lZ)]\\&+F(h\bar{k}\bar{l})\exp[-2\pi i(hX-kY-lZ)]\\&+F(\bar{h}k\bar{l})\exp[-2\pi i(-hX+kY-lZ)]\\&+F(\bar{h}\bar{k}l)\exp[-2\pi i(-hX-kY+lZ)]\}\end{aligned}\tag{12-16}$$

由共轭对称性式(12-11)可将式(12-16)中三个指数 h, k, l 全部反号的两项归并.

$$\begin{aligned}&F(hkl)\exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)]+\\&F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})\exp[2\pi i(hX+kY+lZ)]\\=&|F(hkl)|\{\exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)+\alpha(hkl)]\\&+\exp[2\pi i(hX+kY+lZ)-\alpha(hkl)]\}\\=&2|F(hkl)|\cos[2\pi(hX+kY+lZ)-\alpha(hkl)]\end{aligned}$$

因此,式(12-16)可简化为

$$\rho(X,Y,Z)=\frac{2}{V_c}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}$$

$$\begin{aligned}\{&|F(hkl)|\cos[2\pi(hX+kY+lZ)-\alpha(hkl)]\\&+|F(\bar{h}kl)|\cos[2\pi(-hX+kY+lZ)-\alpha(\bar{h}kl)]\\&+|F(h\bar{k}l)|\cos[2\pi(hX-kY+lZ)-\alpha(h\bar{k}l)]\\&+|F(hk\bar{l})|\cos[2\pi(hX+kY-lZ)-\alpha(hk\bar{l})]\}\end{aligned}\tag{12-17}$$

由式(12-17)可见,只需要倒易空间中一半区域的结构因子 $F(hkl)$ 的数据,就可计算出电子密度函数 $\rho(X,Y,Z)$.

12-3-2 结构因子 $F(hkl)$ 的计算

倒易空间的共轭对称性[见式(12-11)]使得独立的结构因子 $F(hkl)$ 只有一半,而倒易空间的其它对称性则使得独立的结构因子的数目进一步成倍地减少. 现以空间群 $Pmn2_1(31)$ 为例说明如下.

图 12-2 表示空间群 $Pmn2_1$(31) 的对称元素和一般等效位置的配置以及对称操作和一般位置的坐标，后者是对称操作矩阵的缩写。由图可知 $Pmn2_1$ 的基本对称操作的 Seitz 符号是(1)(1,000)；(2)$\left(2_1[001],\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$，(3)$\left(n[010],\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$和(4)$(m[100],\ 000)$。把对称操作 $(\boldsymbol{W},\boldsymbol{w})=\left(n[010],\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$代入式 (12-15b)：

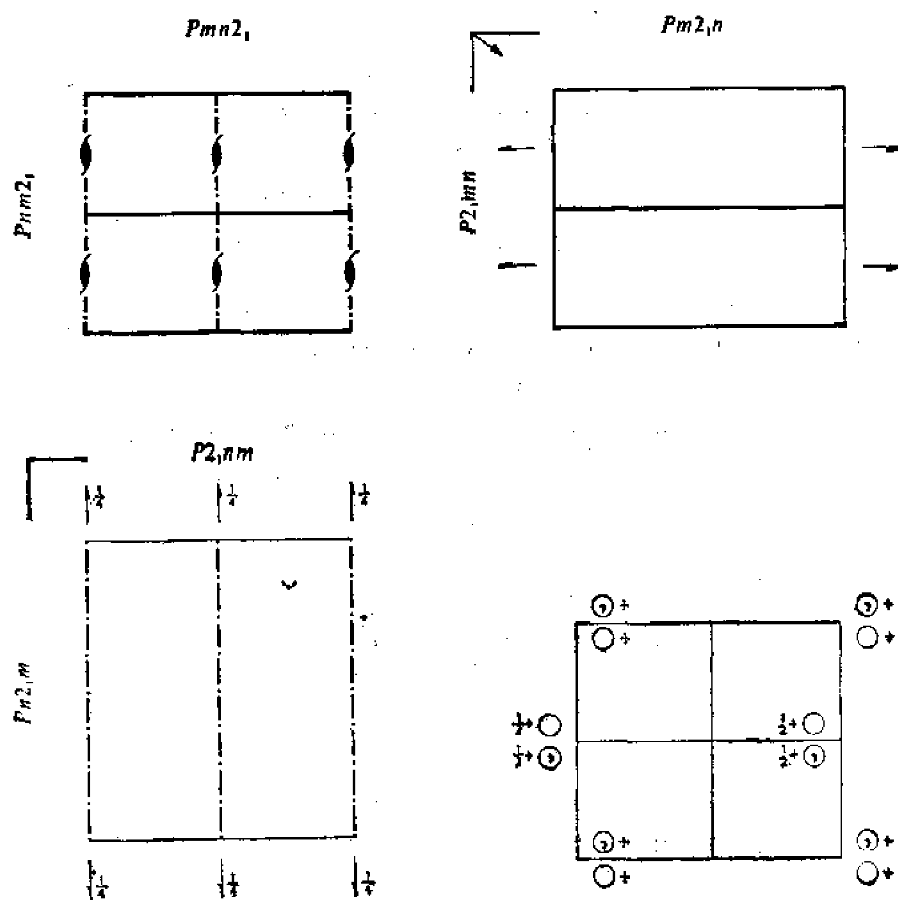
$$(m[010])F(hkl)=\exp\left[-2\pi i\left(h\cdot\frac{1}{2}+l\cdot\frac{1}{2}\right)\right]F(hkl)$$

得到

$$F(h\bar{k}l)=\exp[-\pi i(h+l)]F(hkl)$$

因此

$$|F(h\bar{k}l)|=|F(hkl)|$$



对称操作：

(1)1；(2)$2\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$ $\frac{1}{4},0,z$；(3)$n\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$ $x,0,z$ (4)m $0,y,z$

一般位置的坐标：

(1)x,y,z；(2)$\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$；(3)$x+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$；(4)$\bar{x},y,z$

图 12-2 空间群 $Pmn2_1$ 摘录

且

$$\alpha(h\bar{k}l) = \alpha(hkl) - (h+l)\pi$$

$$= \begin{cases} \alpha(hkl), \text{当 } h+l=2n \text{ 时} \\ \alpha(hkl)-\pi, \text{当 } h+l=2n+1 \text{ 时} \end{cases}$$

把空间群 $Pmn2_1$ 的基本对称操作依次代入式（12-15b）并注意到共轭对称性，可得

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}l)| = |F(hk\bar{l})| \tag{12-18}$$

当 $h+l=2n$ 时，

$$\alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \alpha(\bar{h}kl) = \alpha(h\bar{k}l) = -\alpha(hk\bar{l}) \tag{12-19a}$$

当 $h+l=2n+1$ 时，

$$\alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \alpha(\bar{h}kl) = \pi + \alpha(h\bar{k}l) = \pi - \alpha(hk\bar{l}) \tag{12-19b}$$

由式(12-18)和(12-19)可见，对空间群 $Pmn2_1$ 而言，独立的结构因子只有 1/8，可取为 $h,k,l \geqslant 0$ 的 $F(hkl)$，其它结构因子的值都可由它们按式(12-18)和(12-19)计算出来。

另一方面，利用空间群的等效位置的坐标和三角函数公式，可把结构因子的计算公式简化。为计算方便，通常将结构因子 $F(hkl)$ 的实部 A' 与虚部 B' 分别表示为：

$$A' = \Sigma fA \tag{12-20a}$$

$$B' = \Sigma fB \tag{12-20b}$$

式中

$$A = \Sigma\cos 2\pi(hx+ky+lz) \tag{12-21a}$$

$$B = \Sigma\sin 2\pi(hx+ky+lz) \tag{12-21b}$$

式(12-21)中的求和遍及一个晶胞中同一等效点系的原子，而式(12-20)中的 f 则是这种原子的原子散射因子。

式(12-21)可利用三角函数公式化简。仍以空间群 $Pmn2_1$ 为例说明如下。

空间群 $Pmn2_1$ 的一般等效点的坐标是：

$$x,y,z;\quad -x+\frac{1}{2},\ -y,z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2},\ -y,z+\frac{1}{2};\ -x,y,z.$$

若有四个处在这些位置的原子，则它们对结构因子的贡献的三角函数部分

$$A = \cos 2\pi(hx+ky+lz) + \cos 2\pi(-hx+ky+lz) + \cos 2\pi\left((hx-ky+lz+\frac{h+l}{2}\right) + \cos 2\pi\left(-hx-ky+lz+\frac{h+l}{2}\right)$$

$$= 4\cos 2\pi hx\cos 2\pi\left(ky-\frac{h+l}{4}\right)\cos 2\pi\left(lz+\frac{h+l}{4}\right) \tag{12-22a}$$

同理

$$B = 4\cos 2\pi hx\cos 2\pi\left(ky-\frac{h+l}{4}\right)\sin 2\pi\left(lz+\frac{h+l}{4}\right) \tag{12-22b}$$

式(12-22)还可分别对 $h+l=2n$ 和 $h+l=2n+1$ 两种情况进一步化简。

由表达式(12-22)也可推导出式(12-18)与(12-19)两式[3,6]。

若某种原子处于特殊位置,则式(12-22)还有可能进一步简化。

12-3-3 电子密度函数计算公式

利用结构因子的对称性,可把电子密度函数的计算公式(12-17)进一步简化. 仍以空间群 $Pmn2_1$ 为例,把式(12-18)和(12-19)代入式(12-17),区别 $h+l=2n$ 与 $2n+1$ 两种情况,可得

$$
\begin{aligned}
\rho(X,Y,Z) = \frac{2}{V_c}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}&\left|F(hkl)\right|^{h+l=2n} \\
\{\cos[2\pi(hX+kY+lZ)-\alpha(hkl)]& \\
+\cos[2\pi(-hX+kY+lZ)-\alpha(hkl)]& \\
+\cos[2\pi(hX-kY+lZ)-\alpha(hkl)]& \\
+\cos[2\pi(hX+kY-lZ)+\alpha(hkl)]\}& \\
+\frac{2}{V_c}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}&\left|F(hkl)\right|^{h+l=2n+1} \\
\{\cos[2\pi(hX+kY+lZ)-\alpha(hkl)]& \\
+\cos[2\pi(-hX+kY+lZ)-\alpha(hkl)]& \\
+\cos[2\pi(hX-kY+lZ)-\alpha(hkl)+\pi]& \\
+\cos[2\pi(hX+kY-lZ)+\alpha(hkl)-\pi]\}& \qquad (12\text{-}23)
\end{aligned}
$$

用三角函数公式进一步化简得

$$
\begin{aligned}
\rho(XYZ) = \frac{8}{V_c}\Bigg\{\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}&\left|F(hkl)\right|^{h+l=2n}\cos 2\pi hX \\
&\cos 2\pi kY\cos[2\pi lZ-\alpha(hkl)] \\
-\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}&\left|F(hkl)\right|^{h+l=2n+1}\cos 2\pi hX \\
&\sin 2\pi kY\sin[2\pi lZ-\alpha(hkl)]\Bigg\} \qquad (12\text{-}24)
\end{aligned}
$$

式(12-23)把处于 h,k,l 求和区域边界处的 $F(hkl)$ 重复计算了. 例如,$F(0kl)$ 的贡献在式(12-23)中出现了两次 (hkl 与 $\bar{h}kl$),$F(00l)$ 的贡献在式(12-23)中出现了 4 次 ($hkl,\bar{h}kl,h\bar{k}l$ 与 $\bar{h}\bar{k}l$)。因此,当利用式(12-24)实际进行计算时,若 hkl 中有一个指数为零,则其前面的系数应为 $\frac{4}{V_c}$;若 hkl 中有两个指数为零,则系数应为 $\frac{2}{V_c}$;计算 $F(000)$ 的贡献时,系数应为$\frac{1}{V_c}$.

12-3-4 电子密度的投影的计算

在晶体结构测定和其它一些工作中,往往需要计算电子密度沿某方向(例如 c 方向)的投影 $\rho(X,Y)$. 此时需将式(12-4)对 dZ 从 $-\frac{1}{2}$到$+\frac{1}{2}$积分,得到

$$\rho(X,Y) = c\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}}\rho(X,Y,Z)dZ$$

$$= \frac{1}{A_c}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}F(hk0)\exp[-2\pi i(hX+kY)] \quad (12\text{-}25)$$

式中 $A_c = \frac{V_c}{c} = \frac{1}{|\boldsymbol{a}^* \times \boldsymbol{b}^*|}$，是晶胞在垂直于 $\boldsymbol{c}$ 方向的截面积。

当 Friedel 定律成立时式(12-25)简化为

$$\rho(X,Y) = \frac{2}{A_c}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\{|F(hk0)|\cos[2\pi(hX+kY)-\alpha(hk0)]$$

$$+|F(\bar{h}k0)|\cos[2\pi(-hX+kY)-\alpha(\bar{h}k0)]\} \quad (12\text{-}26)$$

电子密度的投影的对称性可用 17 个平面群之一描述。例如，图 12-2 所示空间群 $Pmn2_1$ 沿 X,Y,Z 三个轴向的投影情况示于图 12-3，其沿 X 轴的投影的对称性为 $p1g1$，沿 Y 轴的投影的对称性为 $c11m$，沿 Z 轴的投影的对称性为 $p2mg$。投影结构的对称性也会使独立的结构因子的数目减少，使结构因子和电子密度的投影的计算简化。现以空间群 $Pmn2_1$ 沿[001]方向的投影为例说明如下。

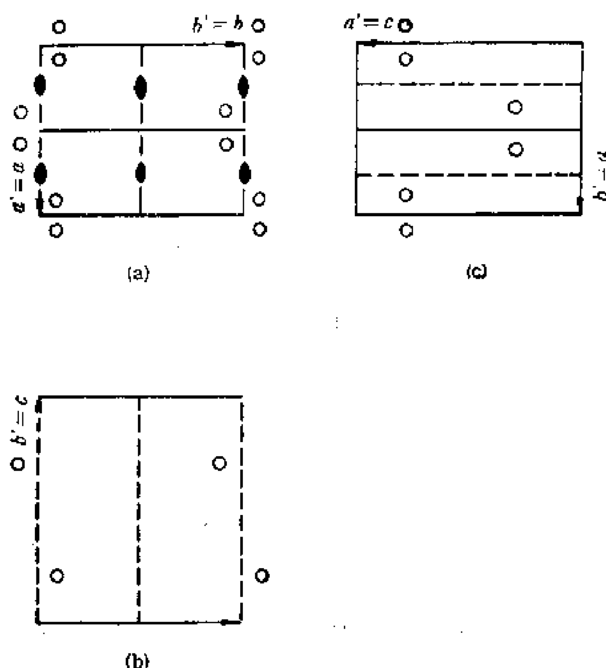


图 12-3 $Pmn2_1$ 沿[001]，[100]和[010]方向的投影

(a) 沿[001]，$p2mg$；(b) 沿[100]，$p1g1$；(c) 沿[010] $c11m$

观察图 2-11 可知，平面群 $p2mg$ 的基本对称操作是 1，(2,00)，$\left(m[10], \frac{1}{2}0\right)$ 和 $\left(g[01], \frac{1}{2}0\right)$；一般位置的坐标是 $x,y;\bar{x},\bar{y}$；$1/2-x, y$ 和 $1/2+x, \bar{y}$。坐标原点在 2 次旋转点上。而图 12-3 所示 $Pmn2_1$ 沿[001]方向投影的坐标原点则在镜线 m 与滑移线 g 的交点。

为了与国际晶体学表一致，我们把图 12-3(a) 的坐标原点移到 2_1 轴的投影位置，即放在 $1/4, 0, z$ 处。把上述 $p2mg$ 的基本对称操作依次代入式（12-15b）得

$$F(hk0) = F(\bar{h}\bar{k}0) = F(\bar{h}k0)\exp(i\pi h) = F(h\bar{k}0)\exp(i\pi h) \qquad (12\text{-}27a)$$

把式（12-11a）代入，可得

$$F(hk0) = F^*(hk0) \qquad (12\text{-}27b)$$

即结构因子 $F(hk0)$ 全为实数，$\alpha(hk0)=0$，且式(12-21)中的 $B=0$。

区分 $h=2n$ 与 $2n+1$ 两种情况，可将式（12-27a）写为

$$F(hk0) = F(\bar{h}\bar{k}0) = \begin{cases} F(\bar{h}k0), & \text{当 } h=2n \text{ 时} \\ -F(\bar{h}k0), & \text{当 } h=2n+1 \text{ 时} \end{cases} \qquad (12\text{-}27c)$$

把等效点坐标代入式(12-21)可得

$$A = 4\cos 2\pi\left(hx + \frac{h}{4}\right)\cos 2\pi\left(ky - \frac{h}{4}\right) \qquad (12\text{-}28a)$$

$$B = 0 \qquad (12\text{-}28b)$$

把式（12-27c）代入式(12-26)，注意到 $F(hk0)$ 为实数：$|F(hk0)| = F(hk0)$，$\alpha(hk0)=0$，可得

$$\rho(X,Y) = \frac{4}{A_c}\left\{\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} \overset{h=2n}{F(hk0)}\cos 2\pi hX\cos 2\pi kY - \sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} \overset{h=2n+1}{F(hk0)}\sin 2\pi hX\sin 2\pi kY\right\} \qquad (12\text{-}29)$$

使用式(12-29)时也需注意，当指数 h 与 k 中有一个为零时，系数应改为 $2/A_c$。当 h 与 k 全为零时，系数应改为 $1/A_c$。

国际X射线晶体学表 1 卷[6] 载有 17 种平面群和 230 种空间群的结构因子计算公式，由倒易空间的对称性联系着的结构因子的模与相角之间的关系，以及电子密度函数的计算公式。本节推导的式(12-27)至(12-29)就是国际X射线晶体学表第 I 卷[6]第 370 页所载第 7 号平面空间群 $p2mg$ 的有关公式，而式(12-18)、(12-19)、(12-22)和(12-24)则是第 391—392 页所载第31号空间群 $Pmn2_1$ 的有关公式。

§12-4 倒易空间对称性在晶体学中的其它应用

除了计算电子密度函数外，晶体学中其它一些工作也可以利用倒易空间对称性而加以简化，本节举数例说明如下。

12-4-1 X 射线漫散射

对于不完整晶体，一方面，当衍射矢量 $\boldsymbol{s}$ 指着倒易阵点时，即当满足 Bragg 条件时，衍射强度极大，基本上同完整晶体中的情况一样；另一方面，当衍射矢量指着倒易空间中其它点时，也有较弱但不为零的衍射强度。这种分布于倒易空间的较弱的衍射称为漫散

射．晶体中不同类型、不同程度的缺陷引起的漫散射强度在倒易空间中的分布不同，因而可通过实验测定倒易空间中漫散射强度的分布来分析晶体中的不完整性，计算出描述晶体不完整性的参量[4,5]．

但是，由于X射线漫散射的强度很弱，为了获得足够的测量精度，即使采用大功率的X射线源，仍需较长时间计数．在这种情况下，如能利用漫散射强度在倒易空间中分布的对称性，必将大大节约实验工作量．

例如，二元合金中由于短程序引起的归一化的漫散射强度 $I_{SRO}(\boldsymbol{s})$ 可表示为[5]

$$I_{SRO}(\boldsymbol{s}) = \sum_{\boldsymbol{r}_m} \alpha(\boldsymbol{r}_m) \exp(2\pi i \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}_m) \tag{12-30}$$

这里所谓"归一化"是把实测的强度除以 $C_A C_B (f_A - f_B)^2$，C_A 与 C_B 分别是A与B原子的原子分数，f_A 与 f_B 分别是A与B原子的原子散射因子．式（12-30）中的衍射矢量 $\boldsymbol{s} = h'\boldsymbol{a}^* + k'\boldsymbol{b}^* + l'\boldsymbol{c}^*, h', k', l'$ 不一定是整数．式中的

$$\alpha(\boldsymbol{r}_m) = 1 - \frac{n_{BA}}{C_A} = 1 - \frac{n_{AB}}{C_B} \tag{12-31}$$

是短程序参数，它表征以位矢 $\boldsymbol{r}_m$ 联系起来的两个原子间的关系．这里 n_{BA} 是在 $\boldsymbol{r}_m$ 的始端为B原子，末端为A原子的几率．如果原子的分布是完全混乱的，$n_{BA} = C_A$，于是 $\alpha(\boldsymbol{r}_m) = 0$．对于最短的 $\boldsymbol{r}_m$，如果 $n_{BA} > C_A$ 就意味着 BA 对出现的几率大于完全混乱时的情况，晶体中原子分布呈短程序，$\alpha(\boldsymbol{r}_m) < 0$；反之，当同类原子有偏聚成群的趋势时，$\alpha(\boldsymbol{r}_m) > 0$．

如果A与B两种原子的尺寸不同，二元合金固溶体中就必然存在着位移无序，位移无序引起的归一化的漫散射强度 $I_{DO}(\boldsymbol{s})$ 可近似地表示为[5]

$$I_{DO}(\boldsymbol{s}) = -\sum_{\boldsymbol{r}_m} \beta(\boldsymbol{r}_m) 2\pi \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}_m \sin 2\pi \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}_m \tag{12-32}$$

式中原子尺寸参数 $\beta(\boldsymbol{r}_m)$ 的定义是

$$\beta(\boldsymbol{r}_m) = \frac{f_A}{f_A - f_B} \varepsilon_{AA} \left(\frac{C_A}{C_B} + \alpha(\boldsymbol{r}_m) \right) + \frac{f_B}{f_B - f_A} \varepsilon_{BB} \left(\frac{C_B}{C_A} + \alpha(\boldsymbol{r}_m) \right) \tag{12-33}$$

ε_{AA} 与 ε_{BB} 分别表示相距位矢 $\boldsymbol{r}_m$ 的 AA 与 BB 原子对的畸变，就是说，若平均点阵的阵点间的矢量为 $\boldsymbol{r}_m$，则实际上两个A原子间的矢量是 $\boldsymbol{r}_m(1 + \varepsilon_{AA})$，两个B原子间的矢量是 $\boldsymbol{r}_m(1 + \varepsilon_{BB})$．

式(12-30)等号右边是倒易空间中的周期函数．如果测出了 $I_{SRO}(\boldsymbol{s})$ 在倒易空间中一个倒易单胞内的值，就可通过 Fourier 变换计算出短程序参数 $\alpha(\boldsymbol{r}_m)$：

$$\alpha(\boldsymbol{r}_m) = \int_{V^*} I_{SRO}(\boldsymbol{s}) \exp(-2\pi i \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}_m) d\boldsymbol{s} \tag{12-34}$$

但是，实验测得的归一化的漫散射强度 $I_D(\boldsymbol{s})$ 由 $I_{SRO}(\boldsymbol{s})$ 与 $I_{DO}(\boldsymbol{s})$ 两部分叠加而成：

$$I_D(\boldsymbol{s}) = I_{SRO}(\boldsymbol{s}) + I_{DO}(\boldsymbol{s}) \tag{12-35}$$

为了从实测漫散射强度值中扣除位移无序的贡献 $I_{DO}(\boldsymbol{s})$，人们往往测量倒易空间中 $\boldsymbol{s}$，

$s+a^*, s+b^*$ 和 $s+c^*$ 处的漫散射强度．由式(12-30)，在这些区域的 $I_{SRO}(s)$ 值是一样的，但 $I_{DO}(s)$ 值则不同．设式(12-33)中原子散射因子的比值 $f_A(s)/f_B(s)$ 与 s 无关．则由式(12-32)有

$$I_D(s+a^*)-I_D(s)$$
$$=-\sum_{r_m}\beta(r_m)2\pi a^*\cdot r_m\sin 2\pi s\cdot r_m$$

以及将 a^* 换成 b^* 或 c^* 之后的类似的表达式．因此

$$\begin{aligned}I_{DO}(s)=h'[I_D(s+a^*)-I_D(s)]\\+k'[I_D(s+b^*)-I_D(s)]\\+l'[I_D(s+c^*)-I_D(s)]\end{aligned}\qquad(12\text{-}36)$$

这样，就需要测量四个倒易单胞内的漫散射强度值，才能计算出短程序参数 $\alpha(r_m)$．

为了减少实验工作量，必须利用倒易空间的对称性．晶体具有什么对称性，其短程序参数 $\alpha(r_m)$ 和原子尺寸参数 $\beta(r_m)$ 也具有同样的对称性．这就是说，如果 (W,w) 是晶体的对称操作，则位矢 r_m 两端为 AB 原子对的几率 n_{AB} 等于位矢 $r'_m=(W,w)r_m$ 两端为 AB 原子对的几率，因而 $\alpha(r_m)=\alpha(r'_m)$．因此，按推导式(12-15)的方法可以证明，短程序引起的漫散射强度 $I_{SRO}(s)$ 也具有对称操作 W 所描述的对称性：

$$W(I_{SRO}(s))=I_{SRO}(s)\exp(-2\pi is\cdot w)\qquad(12\text{-}37a)$$

为了简单起见，一般只考虑晶体点阵中每个阵点为一个原子占据的简单情况．若将坐标原点取在阵点处，则一切对称操作 (W,w) 中的平移分量为点阵平移矢量，式(12-37a)简化为

$$W(I_{SRO}(s))=I_{SRO}(s)\qquad(12\text{-}37b)$$

式(12-37b)说明，短程序引起的漫散射强度 $I_{SRO}(s)$ 还具有晶体正空间的对称性．因此，为要求得短程序参数 $\alpha(r_m)$，只需测量出倒易单胞中一个基本单元 v^* 内的 $I_{SRO}(s)$ 值．利用倒易空间的对称性，可由 v^* 内的 $I_{SRO}(s)$ 值得到整个倒易单胞内的 $I_{SRO}(s)$ 的值．当晶体的点群的阶为 h 时，倒易单胞的一个基本单元 v^* 的体积与倒易单胞的体积 V^* 之比为 $1:h$．这样，我们就只需测出 v^* 内(包括其边界处)以及相对 v^* 分别平移 a^*, b^* 或 c^* 的倒易空间中的漫散射强度，使实验工作量减少到大约 $1/h$．

在推导式(12-32)时采用了一些过分简化的假设，更细致的考虑见参考文献[7,8]．此时需测量倒易空间中更多区域内的漫散射强度值才能求得 $I_{DO}(s)$，但利用对称性仍可大大减少实验工作量．

12.4-2 电子衍射图的标定[2]

晶体点阵已知情况下用电子计算机标定电子衍射图并进而进行物相分析时，可采用 uvw 法．对于已知晶体点阵的某一物相，先选定互相独立的晶带轴指数 $[uvw]$，再计算出垂直于 $[uvw]$ 且过原点的倒易点阵平面中倒易点分布的特征参数，即最短的倒易矢的长度 g_1，与 g_1 不共线的次最短的倒易矢的长度 g_2 以及它们之间的夹角 φ．也可用倒易矢 $g_3=g_2\pm g_1$ 的长度代替 φ 角．当 $\varphi\geqslant 90°$ 时上式中取正号，否则取负号．单晶电子衍射图的零阶 Laue 带正是过原点的倒易点阵平面的投影．因此，我们可将实验测得的电子衍射图的特征参数，即距透射斑最近的两个不共线的衍射斑的位矢 R_1 与 R

的长度以及它们之间的夹角 φ（或用 $\boldsymbol{R}_3=\boldsymbol{R}_2\pm\boldsymbol{R}_1$ 的长度代替 φ），与上述某物相的 [uvw] 晶带的倒易点阵平面的特征参数对比。若两者在允许误差内相符，就可得到该电子衍射图的初步标定的结果，即衍射斑的指数和 [uvw]。

为了减少计算工作量，我们不必选取所有可能的晶带指数 [uvw]，而只需选取独立的 [uvw]。由于上述初步标定电子衍射图的步骤中只考虑了倒易点的几何位置，并没计及强度，我们也就只需考虑倒易点阵的对称性。14 种倒易点阵按其点对称性只有 7 种类型，其推导步骤如下。

首先，由式(12-15)可知，晶体属于什么点群，倒易空间中的强度分布也具有这点群的对称性。其次，当 Friedel 定律成立时，倒易空间中的强度分布就具有对称中心。这样，就衍射强度分布的对称性而言，倒易空间的对称性可用 11 个含对称中心的点群来描述，它们是：$\bar{1}, 2/m, mmm, \bar{3}, \bar{3}m, 4/m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m\bar{3}, m\bar{3}m$。如果不考虑倒易点的强度，只考虑倒易点的几何位置，则由 5-1-2 节知道，对任一支 3,4 或 6 次轴，点阵自动具有过此轴的铅垂镜面。就是说对称性为 $\bar{3}, 4/m, 6/m$ 和 $m\bar{3}$ 的倒易空间，其倒易点阵的对称性分别为 $\bar{3}m, 4/mmm, 6/mmm$ 和 $m\bar{3}m$（参看表 5-1）。因此，倒易点阵按其点对称性可分为下列 7 类：

表 12-1 独立的晶带轴 [uvw] 的范围

Bravais 系	点阵	点阵的点群		独立的 [uvw] 的范围	图示
		HM 符号	阶		
三斜	简单	$\bar{1}$	2	$w\geqslant0$	图 12-4(a)
单斜	简单，侧心	$2/m$	4	$w\geqslant0$ $v\geqslant0$	图 12-4(b)
正交	简单，体心，面心，侧心	mmm	8	$w\geqslant0$ $v\geqslant0$ $u\geqslant0$	图 12-4(c)
四方	简单，体心	$4/mmm$	16	$w\geqslant0$ $v\geqslant0$ $u\geqslant0$ $u\geqslant v$	图 12-4(d)
菱面体	菱面体	$\bar{3}m$	12	$w\geqslant0$ $v\geqslant0$ $u\geqslant0$ $u\geqslant2v$ 和 $v\geqslant2u$	图 12-4(e)
六角	简单六角	$6/mmm$	24	$w\geqslant0$ $v\geqslant0$ $u\geqslant0$ $u\geqslant2v$	图 12-4(f)
立方	简单，体心，面心	$m\bar{3}m$	48	$w\geqslant0$ $v\geqslant0$ $u\geqslant0$ $u\geqslant v$ $v\geqslant w$	图 12-4(g)

(1) 三斜 Bravais 系的简单三斜点阵，对称性为 $\bar{1}$，其阶为 2；

(2) 单斜 Bravais 系的简单与侧心单斜点阵，对称性为 $2/m$，其阶为 4；

(3) 正交 Bravais 系的简单、体心、面心与侧心正交点阵，对称性为 mmm，其阶为 8；

(4) 四方 Bravais 系的简单与体心四方点阵，对称性为 $4/mmm$，其阶为 16；

(5) 菱面体 Bravais 系的菱面体点阵，对称性为 $\bar{3}m$，其阶为 12；

(6) 六角 Bravais 系的简单六角点阵，对称性为 $6/mmm$，其阶为 24；

(7) 立方 Bravais 系的简单、体心与面心立方点阵，对称性为 $m\bar{3}m$，其阶为 48.

对应于每种对称性的倒易点阵，晶带轴也具有相应的对称性. 独立的晶带轴处于正

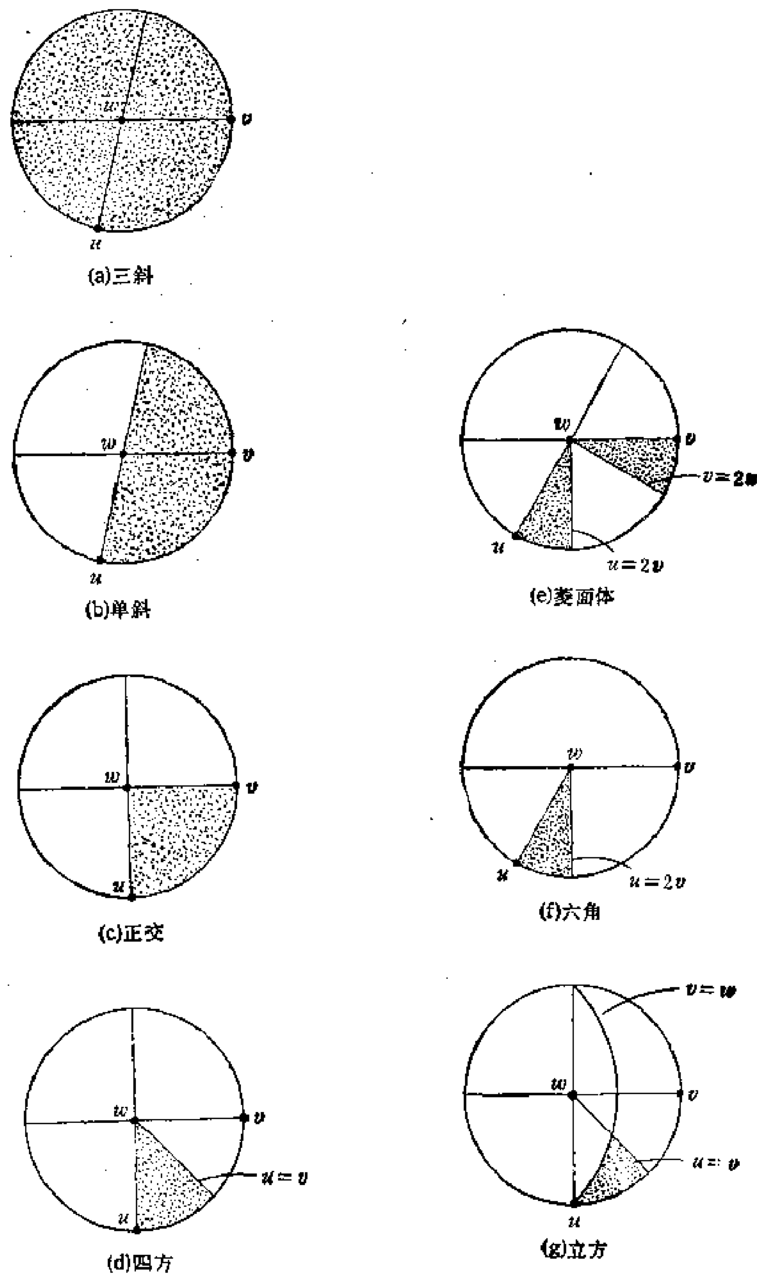


图 12-4　各种 Bravais 系晶体独立的晶带轴 [uvw] 的角范围的极赤投影图

空间的一定的立体角范围Ω之内(包括其边界)．利用晶带轴的对称性，可把这立体角范围变换至整个 4π 立体角范围．注意到正点阵与倒易点阵有相同的 Bravais 系，菱面体点阵的倒易点阵仍为菱面体点阵，简单六角点阵的倒易点阵仍为简单六角点阵，可将各种待计算物相按其 Bravais 系分成7类．每类 Bravais 系的点阵的点对称性、它的阶数 h 以及独立的晶带轴 $[uvw]$ 的立体角范围列于表 12-1．图 12-4 用极赤投影图标出上述独立的晶带轴 $[uvw]$ 的立体角范围．当然，也可取其它立体角范围内的晶带轴 $[uvw]$，但这立体角范围Ω必为整个 4π 立体角的 $1/h$，且利用晶带轴的 h 个对称操作可把这立体角变换成整个 4π 立体角范围．

习　题

1．对空间群 $P112_1/b$：

（1）写出基本对称操作和一般等效点的坐标；

（2）推导出计算结构因子的实部与虚部的公式；

（3）推导出由对称性联系着的结构因子的模之间和相角之间的关系；

（4）推导出电子密度函数的计算公式；

（5）将上述结果与国际X射线晶体学表第I卷[6]所载公式比较．

2．（1）作出空间群 $Pmm2$ 沿Z轴向的投影图，指出这个投影结构的平面群；

（2）推导出空间群为 $Pmm2$ 的晶体的电子密度沿Z轴向的投影的计算公式，并与国际X射线晶体学表第I卷[6]所载公式比较．

参　考　文　献

[1] M. J. Buerger, Crystal-Structure Analysis, John Wiley & Son Inc., New York, London, 1960.

[2] 郭可信，叶恒强，吴玉琨著，电子衍射图在晶体学中的应用，科学出版社，1983年．

[3] 周公度著，晶体结构测定，科学出版社，1982年．

[4] A. Guinier, X-ray Diffraction, W. H. Freeman and Company, San Fracisco and London, 1963.

[5] 王仁卉，郭可信，不完整晶体的漫散衍射，载于黄胜涛主编，固体X射线学(二)，高教出版社，1988年．

[6] N. F. Henry and K. Lonsdale, International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Kynoch. Birmingham, 1952.

[7] H. Schulz, Diffuse X-ray Diffraction and its Applications to Materials Research, in: Current Topics in Materials Science, Vol. 8, E. Kaldis (ed.), North-Holland, 1982.

[8] M. Hayakawa, P. Bardhan and J. B. Cohen, *J. Appl. Cryst.*, 8(1975), 87.

第十三章 广义晶体学和广义对称性

§13-1 引 言[1,2]

以上各章，除第二章讨论的是二维晶体学外，其它各章都着重讨论经典的晶体学，它研究的对象是具有三维周期性的真正的严格意义上的晶体．但另有许多凝聚态物质，它们虽不具有三维周期性，却具有一定的有序度和对称性．例如，天然的或人工合成的高聚物的链状分子、纤维状蛋白质、核酸等，都是三维空间中的客体，但仅在一个特殊方向上有周期性．又如，层状硅酸盐、石墨、β 折叠片形的蛋白质、生物膜、近晶型液晶等，也是三维客体，但仅在两维有周期性．为了研究这些物质的结构、性能的方便，需要把经典的晶体学加以推广，探讨这些客体的对称性．按照文献[1]与[2]中 Vainshtein 采用的述语，我们称之为“广义晶体学”和“广义对称性”．

广义晶体学中讨论在 m 维空间中具有 n 维周期性的客体的对称群 G_n^m，$m=1, 2, 3, \ldots$，$0 \leqslant n \leqslant m$．其中 G_2^2 和 G_3^3 分别是二维晶体和三维晶体的空间群，本书以上各章已作详细讨论．G_0^2 和 G_0^3 则分别为二维和三维单个客体（尺度有限的客体）的对称群，也就是点群．其中二维和三维晶体学点群已分别在第二章和第四章讨论过，而非晶体学点群则留待本章 §13-5 讨论．

一维点群 G_0^1 只有两个，即 1 和 $\bar{1}$．其中点群 $\bar{1}$ 由全同操作 1 和倒反操作 $\bar{1}$（它也是反映 m）组成．相应地，一维空间群 G_1^1 也只有两个，即一维平移群 $T_1=\{nt\}$（n 为整数）和包含有倒反操作 $\bar{1}$ 的空间群．一维对称群 G_0^1 与 G_1^1 没有什么实际意义．



图 13-1 具有对称性 t/m 的一种镶边图案[1]

二维对称群除上述二维点群 G_0^2 和二维空间群 G_2^2 外，还存在描述镶边图案对称性的群 G_1^2．图 13-1 是一个镶边图案，它是二维的客体，但仅沿水平方向有周期性 t，此外，还有与周期平移方向垂直的镜面（镜线）m．因此，图 13-1 所示镶边图案的 G_1^2 群记为 t/m．一般说来，镶边图案还可能具有垂直于图案所在平面的二次旋转轴（旋转点）2，平行于平移方向的镜面（镜线）m．为了与垂直于平移方向的镜面区别，平移符号 t 与这种平行镜线 m 两符号间不加斜线，写为 tm．平移与对这种镜面的反映组合得到滑移反映操作 a．这样，又得到三个可能的 G_1^2 对称群：$t/2$，tm 和 ta．此外，这些对称元素组合的结果还可产生新的 G_1^2 对称群 $tm/2$ 和 $ta/2$．总共有七个 G_1^2 对称群，它们的对称

元素配置和等效位置配置分别列于图 13-2(a) 与 (b) 中。由图可见，对称群 $tm/2$ 中不但有对称元素 2 和平行镜面 m。还有垂直镜面/m；对称群 $ta/2$ 中也包含有垂直镜面/m。

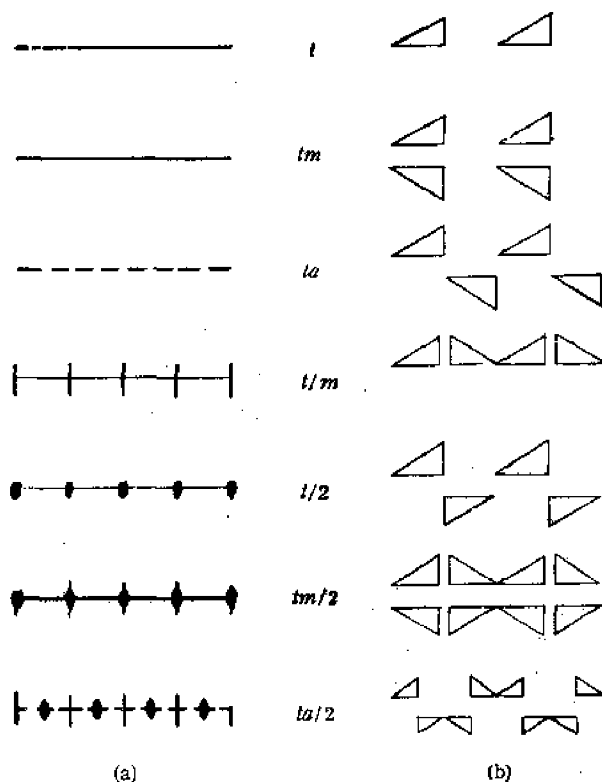


图 13-2 七种 G_1^3 对称群图示。(a) 对称元素的配置；(b) 等效位置的配置

三维空间的对称群除 G_3^3 (三维空间群)和 G_0^3 (三维点群)外，还有柱面群 G_1^3 和层状群 G_2^3，分别在 § 13-2 与 § 13-3 中详细讨论。在 § 13-4 则以高聚物的结构为对象介绍一些柱面群和层状群的实际例子。

为了描述三维空间中的客体的性能，单从几何的角度研究客体的外形或其中原子的分布有时还不够，我们还可以引入其它一些非几何的变量，例如原子的磁矩等等，这些变量可以是连续的，也可以是间断的，其取值的个数可以是无限的，也可以是有限的。形式上，在数学上处理这类问题时，可采用更高维数的空间。例如第十一章讨论的彩色群中三维客体内各原子的"颜色"就可以作为空间的第四维看待，三维彩色群即 G_3^4 群，二维彩色群即 G_2^3 群。关于四维空间群的详细讨论可参看文献[3]与[4]。研究高维空间晶体学还有更重要的意义。近年发现的准晶态的二十面体相仅取向具有长程序，不具备经典意义上的周期性。但这种准晶态结构可看作是六维空间中的既具有五次轴又具有平移周期性的客体(即六维晶体)在三维超平面上的投影。关于准晶态的初步介绍见 § 13-6。

对称操作的概念也可推广，可不要求操作变换之后的长度、夹角、体积等保持不变(相似性、对称性)，也可用来描述并无严格周期性的客体(统计对称性)，等等。这些问题将在 § 13-7 中讨论。

§13-2 柱面群 G_1^3[1,5,6]

柱面群 G_1^3 研究三维空间的仅在一个特殊方向具有周期性的客体的对称性．这样的物质很多，例如高聚物材料的链状分子，纤维状蛋白质，核糖核酸等等．这种客体可看作由厚度为 t' 的结构单元沿某特殊方向堆垛而得．描述这种客体最好采用柱坐标 r，φ，z，取这特殊方向为 z 轴，并记沿 z 轴方向的周期为 t．相应于堆垛方式的对称操作可有下列三种类型：

(1) 纯平移 (t)，此时周期 $t = t'$．

(2) 螺旋旋转 (s_M)，即每旋转 $2\pi/M$ 角平移 t'．M 可以是任意整数，也可以是有理数 p/q．在后一情况下，每平移 t' 就伴随着旋转 $q2\pi/p$ 角，经 p 次这种螺旋操作后旋转了 q 圈，平移周期为 $t = pt'$．原则上说，M也可以是无理数，此时沿 z 方向并没有真正的周期性，但我们可以相当精确地用某一分数代替无理数：$M \cong p/q$．

(3) 滑移反映 (c)，即互相对映的结构单元交替地沿 z 方向堆垛，此时 $t = 2t'$．当结构单元本身具有镜面时，s_2 与 c 就是一样的．

每个结构单元的对称性可用三维点群 G_0^3 (包括非晶体学点群)描述，它应满足的条件是保持特殊方向(z 方向)的唯一性．立方点群有与 z 轴斜交的对称元素，它们把 z 方向变换至其它方向，不满足上述条件．这样，结构单元的对称元素有下列五种类型：

(1) 沿 z 轴的任意次旋转轴 N．

(2) 沿 z 轴的任意次旋转倒反轴 $\bar{N}$．

(3) 过 z 轴的镜面 m．

(4) 垂直于 z 轴的镜面 m．

(5) 过 z 轴且与之垂直的 2 次轴．

以上五种对称元素组合可得结构单元的对称群，共有七种类型：

(1) N．

(2) $N/2$．

(3) $\bar{N}$．

(4) N/m．

(5) Nm．

(6) $\bar{N}m$．

(7) N/mmm．

把结构单元的这七类点群与前述堆垛结构单元的三类对称操作 (t，s_m 和 c) 组合，就得到所有可能的 G_1^3 对称群，即柱面群．柱面群共有 15 类，见表 13-1．

G_1^3 群中任何对称操作都不改变柱坐标中的 r，即任何点经这些操作变换后仍位于以 z 轴为轴线的同一圆柱面上．柱面群的名称即由此而得．据此可用径向投影描述对称群，就是把等效位置沿 r 方向投影到圆柱面上，然后把这圆柱面展开成平面，其横坐标为 φ，纵坐标为 z．显然这径向投影图沿 z 向的周期是 t．若 G_1^3 群中含有轴N或奇数次的轴 $\bar{N}$，则其径向投影沿 φ 方向的周期是 $2\pi/N$．图 13-3 是 15 类柱面群 G_1^3 的径向投影图，图中矩形区的宽度是 $2\pi/N$，高度是 t，是径向投影图的基本单元．图中的水平虚线表

表 13-1　G_1^3 群的类型

G_1^3 群 ＼ 点群 ＼ 堆垛操作	N	$N/2$	$\bar{N}$	N/m	Nm	$\bar{N}m$	N/mmm
$t=s_1$	tN ($p1$) t	$tN/2$ ($p2$) $t/2$	$t\bar{N}$ (pg) $t\bar{1}$	tN/m (pm) t/m	tNm (pm) tm	$t\bar{N}m$ ($p2mg$) $t\bar{1}m$	tN/mmm ($p2mm$) t/mmm
s_M	s_MN ($p1$) s_M	$s_MN/2$ ($p2$) $s_M/2$					
s_{2N}			$s_{2N}N/m$ (cm) s_2/m [spans $\bar{N}$ and N/m]		cm	$c2mm$ [spans $\bar{N}m$ and N/mmm]	
c	cN (pg) c	$c\bar{N}$ ($p2gg$) $c\bar{1}$ [spans $N/2$ and $\bar{N}$]		cN/m ($p2mg$) c/m	cNm $\bar{c}m$	cN/mmm c/mm [spans $\bar{N}m$ and N/mmm]	

[In the printed table, dashed arrows $*\text{------}\rightarrow$ go from $\bar{N}$ to N/m in rows t and c, and from $\bar{N}m$ to N/mmm in row t.]

注：(1) 框在同一格内的是一类群，其符号在方格中部．方格下部是该群当 $N=1$ 时的符号，方格右上角是其径向投影的二维空间群符号．

(2) 符号 $*\text{--------}\rightarrow$ 表示当 $N=4n+2$ 时 $*$ 所在格内的 $\bar{N}$ 变成了 $\rightarrow$ 所在格内的 N'/m $(N'=N/2)$．

(3) 框于虚线内的 4 类群中没有含倒反或反映的操作．

示 G_1^3 群中的倒反轴 $\bar{N}$，其它对称元表都采用标准的符号(§ 1-2 与 § 1-3)．

关于表 13-1 和图 13-3 需说明以下几点：

(1) 群 $t\bar{2},t\bar{6},t\bar{10},\cdots$ 分别是 $t/m,t3/m,t5/m,\cdots$．一般说来，当 $N=4n+2$ (n 为整数)时，$t\bar{N}$ 类的群变成了 tN'/m 类的群；$\bar{N}m$ 类的群变成了 N'/mmm 类的群；$c\bar{N}$ 类的群变成了 cN'/m 类的群 $(N'=N/2)$．这种情况在表 13-1 中用符号 $*\text{-----}\rightarrow$ 表示．

(2) 当 $N=4n$(n 为正整数)时，含 $\bar{N}$ 的 G_1^3 群在 φ 方向的周期不是 $2\pi/N$，而是 $4\pi/N$．图 13-3 中矩形区的宽度也应由 $2\pi/N$ 改成 $4\pi/N$．

(3) 不同的点群与不同的堆垛操作组合的结果，有时可能得到同一类 G_1^3 群．在表 13-1 中把同一类群框在同一格内．例如，$s_{2N}Nm=cNm$，故在表 13-1 中把它们框在同一格内．又例如，当 $N=2n+1$ 时，$s_{2N}\bar{N}=s_{2N}N/m$．此外，$s_2\bar{2}=s_2/m$，$s_4\bar{4}=s_42/m$，$s_6\bar{6}=s_63/m$，$s_8\bar{8}=s_84/m,\cdots$即 $M=N=2n$(n 为正整数)时的 $s_M\bar{N}$ 群就是 $s_{2N'}N'/m$ 类型的群 $(N'=N/2)$．因此，在表中它们都框在同一格内．

(4) G_1^3 群的径向投影是二维图象，显然属于 G_2^2 群．因为 z 轴是唯一性轴，不允许存在与之垂直的 3，4 和 6 次轴，所以 G_1^3 群的径向投影只可能是斜交晶系的二维空间群 $p1,p2$ 或矩形晶系的二维空间群 $pm,pg,cm,p2mm,p2mg,p2gg,c2mm$ 这九个之一．表 13-1中每一方格右上角的符号就表示该类 G_1^3 群的径向投影的 G_2^2 群的符号．这符号转 90° 就意味着 G_1^3 群的径向投影相对于图 2-11 中标准的 G_2^2 群转了 90°．

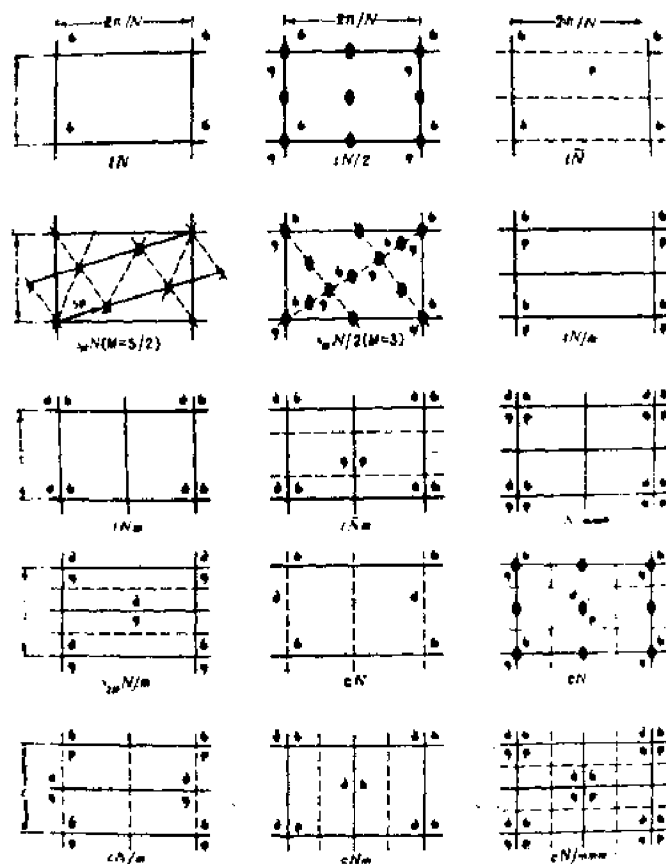


图 13-3 15 类 G_1^3 群的径向投影[1]

(5) 表 13-1 中框于虚线内的四类 G_1^3 群，即 $tN, tN/2, s_MN$ 和 $s_MN/2$，其中没有包含倒反、反映的操作。具有这样对称群的结构可以生成互相对映的变体。

(6) 由于表 13-1 中的 N 可为任意整数，M 可取任意值，每一方框内的 G_1^3 群符号代表着一类群而不是一个群。当链状分子中存在主链时，其对称群中的 N 通常等于 $1, N=1$ 时的 G_1^3 群，除了 s_M 和 $s_M/2$ 这两类群中 M 可取任意值以外，其它 13 类群中每类只有一个。$N=1$ 时的 G_1^3 群列在表 13-1 每个方格的下部。

§ 13-3 层状群 G_2^3[1]

层状群 G_2^3 是三维空间中有二维周期性的客体的对称群，用于描述层状硅酸盐、层状石墨、β 蛋白质、单分子膜、生物膜，近晶型液晶等层状客体的结构。层状客体有一定的厚度，不可能有与其斜交的对称元素。除了平面群 G_2^2 中的对称元素外，根据层状客体的中平面(x-y 面)两侧物体之间的相互关系，还可用位于中平面的水平对称元素，如倒反中心 $\bar{1}$，水平 2 次轴 2_h，水平镜面 m_h，……，来描述其对称性。因此，G_2^3 群中可能存在的对称元素可分为两类：

(1) 沿 z 方向的 N 次轴($N=1,2,3,4,6$)，平行于 z 方向的镜面 m，以及沿 x-y 平面的平移，即构成 G_2^2 群的全部对称元素。

(2) 位于层状物中平面的倒反中心 $\bar{1}$，水平二次轴 2_h，水平二次螺旋轴 2_{1h}，水平镜面 m_h 水平滑移面 a_h，b_h 和 n_h 等。

根据 G_2^3 群可能包含的对称元素，可以从 G_3^3 群(即 230 个三维空间群)中选出 G_2^3 群。具体做法是，首先不考虑立方晶系的空间群，因为它们必然包括有与 x-y 平面斜交的轴。对单斜晶系和正交晶系的空间群，应该考虑在各种坐标轴放置条件下的空间群符

表 13-2 层状群 G_2^3 的 Hermann-Mauguin 符号及其与二维彩色空间群的关系

层状群的 HM 符号	对应的 G_3^3 群的序号	对应的二维彩色空间群	层状群的 HM 符号	对应的 G_3^3 群的序号	对应的二维彩色空间群
$p1$	1	$p1$	$pmaa$	49	p_bgm
$p11m$	6	$p1$	$pban$	50	p'_cgg
$p\bar{1}$	2	$p2$	$pmma$	51	p_bmm
$p11b$	7	p'_b1	$pbmn$	53	p'_cmg
$p112$	3	$p2$	$pbaa$	54	p'_bgg
$p112/m$	10	$p21'$	$pmab$	57	p'_bmg
$p112/b$	13	p'_b2	$pmmn$	59	p'_cmm
$p1m1$	6	pm	$cmma$	67	$c'mm$
$p2mm$	25	$pm1'$	$p\bar{4}$	81	$p4'$
$p1a1$	7	pg	$p4$	75	$p4$
$p2_1am$	26	$pg1'$	$p4/m$	83	$p41'$
$c1m1$	8	cm	$p4mm$	99	$p4mm$
$c2mm$	38	$cm1'$	$p4/mmm$	123	$p4mm1'$
$p121$	3	pm	$p\bar{4}2m$	111	$p4'm'm$
$p12_11$	4	pg	$p422$	89	$p4m'm'$
$c121$	5	cm	$p42_12$	90	$p4g'm'$
$p12/m1$	10	pmm	$p4/n$	85	p'_c4
$p12_1/m1$	11	pmg	$p4/mbm$	127	$p4gm1'$
$c12/m1$	12	cmm	$p4bm$	100	$p4gm$
$p12/a1$	13	$pm'g$	$p\bar{4}2_1m$	113	$p4'g'm$
$p12_1/a1$	14	pgg	$p\bar{4}m2$	115	$p4'mm'$
$pmm2$	25	$pmm2$	$p4/nbm$	125	p_c4gm
$pmmm$	47	$pmm21$	$p4/nmm$	129	p'_c4mm
$pbm2$	28	$pmg2$	$p\bar{4}b2$	117	$p4'gm'$
$pbmm$	51	$pmg21$	$p3$	143	$p3$
$pba2$	32	$pgg2$	$p\bar{6}$	174	$p3'$
$pbam$	55	$pgg21$	$p\bar{3}$	147	$p6'$
$cmm2$	35	$cmm2$	$p3m1$	156	$p3m1$
$cmmm$	65	$cmm21'$	$p\bar{6}m2$	187	$p3'm$
$p2_1ma$	26	p'_bm	$p31m$	157	$p31m$
$p2aa$	27	p'_bg	$p\bar{6}2m$	189	$p3'1m$
$p2mb$	28	p'_b1m	$p312$	149	$p3m'1$
$p2_1ab$	29	p'_b1g	$p321$	150	$p31m'$
$p2an$	30	p'_cg	$p\bar{3}1m$	162	$p6'm'm$
$p2_1mn$	31	p'_cm	$p\bar{3}m1$	164	$p6'mm'$
$c2mb$	39	$c'm$	$p6$	168	$p6$
$p222$	16	$pm'm'$	$p6/m$	175	$p61'$
$p2_122$	17	$pm'g'$	$p6mm$	183	$p6mm$
$p2_12_12$	18	$pg'g'$	$p6/mmm$	191	$p6mm1'$
$c222$	21	$cm'm'$	$p622$	177	$p6m'm'$

号. 例如第 53 号正交晶系空间群，不但考虑了标准符号 ***Pmna***，还考虑了坐标轴其它放置下的非标准的符号 ***Pnmb***，***Pbmn***，***Pcnm***，***Pncm*** 和 ***Pman***. 仅保留简单点阵和 *C* 心点阵，抛弃其它点阵类型的空间群. 若某空间群含有沿 $\boldsymbol{c}$ 方向平移分量的对称操作，例如 *Pmna* 中符号 *n* 意味着含有沿 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})/2$ 方向的平移，就不可能是 G_2^3 群；同理 ***Pnmb***，*Pcnm* 和 *Pncm* 也不是 G_2^3 群，但 ***Pbmn*** 和 ***Pman*** 是 G_2^3 群. 这样求得的 G_2^3 群的 Hermann-Mauguin 符号列于表 13-2 第一栏，与之对应的 G_3^3 群的序号则列于表 13-2 第二栏，它们总共有 80 个. G_2^3 群还有一种推导方法. 相应于 $\bar{1}$，2_h，2_{1h}，a_h，b_h 和 n_h 的对称操作，都可以表示成 G_2^2 群中的操作(即 2，3，4，6，水平方向的平移 $\boldsymbol{w}$ 和铅垂镜面反映 m)与 m_h 组成的复合操作，即

$$
\begin{aligned}
\bar{1} &= m_h \cdot 2 \\
2_h &= m_h \cdot m \\
2_{1h} &= m_h \cdot a \\
a_h, b_h, n_h &= (m_h, \boldsymbol{w})
\end{aligned}
$$

其中 $\boldsymbol{w}$ 为沿 x-y 面的平移操作，即

$$
\boldsymbol{w}=\begin{cases}\boldsymbol{a}/2, & \text{对 } a_h \\ \boldsymbol{b}/2, & \text{对 } b_h \\ (\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2, & \text{对 } n_h\end{cases}
$$

因此，G_2^3 群中的对称操作，或是 G_2^2 群中的对称操作，或是它们与 m_h 组成的复合操作. 这样，m_h 操作就等价于二维彩色空间群中改变黑白颜色的操作，因而 G_2^3 群与二维彩色空间群一一对应. 两者对应的方式是：由不包含 m_h 的对称操作组成的 G_2^3 群对应于单色的二维空间群，即 17 个 G_2^2 群；如果 G_2^3 群中包括有对称操作 m_h，即层状客体的中平面是镜面，这样的 G_2^3 群就对应于灰色二维空间群，它们共有 17 个；如果 G_2^3 群中不包括对称操作 m_h，但包括有 m_h 与 G_2^2 群中的操作组成的复合操作，则这样的 G_2^3 群对应于黑白二维空间群，它们共有 46 个. 对应于每个层状对称群的彩色二维空间群的符号列于表 13-2 第三栏. 这两种群的符号的对应关系归纳起来列于表 13-3. 在二维空间群中，滑移面采用符号 g；在层状群的 HM 符号中，滑移面则采用符号 a 或 b. 在灰色群中含有改变颜色的操作 1′，这对应于层状群中垂直于 $\boldsymbol{c}$ 方向的镜面 $11m$. 黑白群中改变颜色的旋转操作 2′，3′，4′ 和 6′ 分别对应于层状群中的旋转反映操作或倒反操作 $\bar{1}$，$\bar{6}$，$\bar{4}$ 和 $\bar{3}$. 黑白群中改变颜色的反映 $m'11$ 对应于层状群中绕水平二次轴的旋转 121. 最后，黑白群中的黑白点阵则对应于层状群中的垂直于 $\boldsymbol{c}$ 的滑移面. 所有这些对应关系都列在表 13-3 中.

表 13-3 彩色群符号与层状群的 Hermann-Mauguin 符号的对应关系

彩色群的符号	层状群的 HM 符号	彩色群的符号	层状群的 HM 符号
$g[100]$	$b[100]$	$m'[100]$	$2[010]$
1′	$m[001]$	$g'[100]$	$2_1[010]$
2′	$\bar{1}$	p'_b	$p11b$
3′	$\bar{6}=3/m$	p'_c	$p_a[001]$
4′	$\bar{4}$	c'	$c11a$ 或 $c11b$
6′	$\bar{3}$		

图 13-4 举例说明 G_2^3 群的等效位置的配置图. 图 13-4(a) 是 *p4mm*，与图 2-11(b) 中单色平面群 *p4mm* 一样. 图 13-4(b) 是 *p4/mmm*，较 *p4mm* 多了水平镜面，图中用内有黑点的三角形表示由水平镜面 m_h 互相联系着的、其投影互相重叠的两个三角形. 图 13-4(c) 是 *p422*，由表 13-2 可知它对应于黑白平面群 *p4m'm'*，其图案也与图 11-8 中的黑白平面群 *p4m'm'* 一样. 在图 11-8 中，我们以空心的和黑色的三角形代表"颜色"不同的客体；在图 13-4 中，我们以空心的和黑色的三角形分别代表 z 坐标为 z 和 $-z$ 的客体. 层状群 G_2^3 的图案可利用表 13-2 的对应关系由图 2-11(b) 所示单色平面群的图案以及图 11-8 所示黑白平面群的图案而得到.

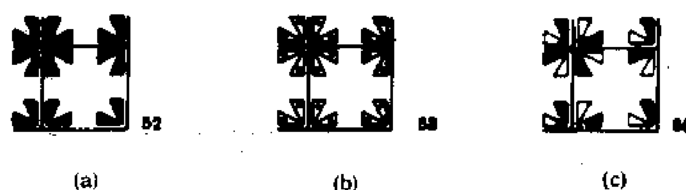


图 13-4 若干层状群的等效位置的配置图.
(a) *p4mm*; (b) *p4/mmm*; (c) *p422*

§ 13-4 高聚物的结构[1,2,4,7-13]

13-4-1 引言

高聚物是大分子，是由很大数目（10^3—10^5 数量级）的小而简单的结构单元加聚或缩聚而成. 这些结构单元可以是一种(均聚物)，如聚乙烯是由许多相同的—CH_2—CH_2—单元加聚而成；也可以是几种(共聚物)，如蛋白质是由二十种不同单元缩聚而成.

高聚物对人类的衣、食、住、通讯等各方面关系极大. 研究高分子材料的结构可以了解其结构与性能的关系，以此指导人们更好地掌握高聚物的形成工艺条件，设计并合成具有指定性能的高聚物. 对蛋白质等生物高分子结构的研究，可推进新的生物技术的发展，这些新技术一旦用于生产实际，将会在医药、农业、畜牧业等方面引起重大变革，使社会生产力产生新的飞跃.

高聚物的结构很复杂，可以从两个层次进行研究. 一是高分子链的结构，二是高分子的聚集态结构. 高分子链的结构又分成两个层次，即一级结构，指高分子链的化学结构和立体化学结构(近程结构)；二级结构，指高分子链的大小和形态(远程结构). 对于蛋白质分子而言，其二级结构可以是 α 螺旋体，也可以是 β 折叠片. 高分子的聚集态结构，指高分子链如何盘来扭去，如何堆砌成一整体，包括晶态结构、非晶态结构、织构、液晶结构等，它被称为三级结构. 如果具有三级结构的蛋白质分子或亚基以一定的方式结合成一个晶体或一个更大的聚集体，就称之为四级结构. 许多高聚物内同时存在有晶态区域和非晶态区域，图 13-5 给出了不完全晶态高聚物的一种结构模型. 按照这种模型，长度达几百 nm 的线形分子可以褶叠而构成尺度仅 10nm 左右的晶态区域，也可以贯穿好几个晶态区与非晶区. 在非晶区中分子链是卷曲的，或无规缠结在一起，或褶叠得不够规则.

高分子链的二级结构可以是平面锯齿形或螺旋形的单链，也可以是双螺旋体甚至若

干股分子链拧在一起绞成螺旋索，还可以是层状结构．它们不是严格的晶体，但沿高分子链的轴线方向或在高分子层片所在平面上有周期性，因而可用广义对称群 G_1^3 或 G_1^2 来描述它们的对称性．我们先在 13-4-2 到 13-4-5 节分别介绍上述各种构象的高分子链的结构及其对称性，最后在 13-4-6 节中举例介绍高分子晶体的结构．二十面体的球状病毒的结构，留待在 § 13-5 中结合着非晶体学点群介绍；不完整晶态的高聚物聚集体和液晶态的结构要用统计对称性描述，留待 § 13-7 介绍．

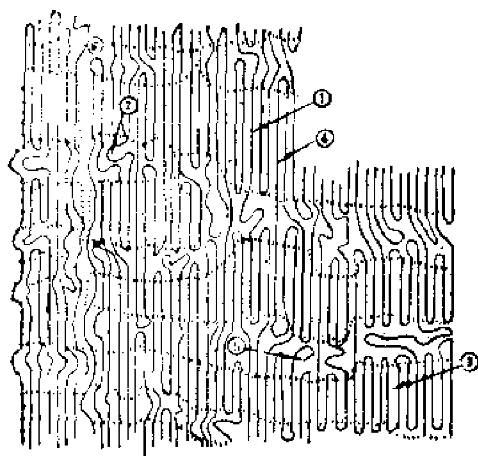


图 13-5　不完全晶态高聚物的结构模型[14]①.晶态区，② 非晶区，③ 褶叠链，④ 伸直链，⑤ 链末端，⑥ 空洞

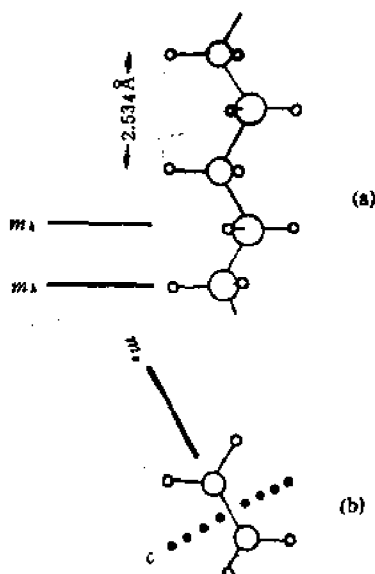


图 13-6　石蜡 ($C_{12}H_{26}$) 和聚乙烯 ($-CH_2-CH_2-$) 分子链的结构及其对称性．大圆圈代表碳，小圆圈代表氢．(a) 正视图；(b) 顶视图

13-4-2　平面锯齿形高分子直链的结构

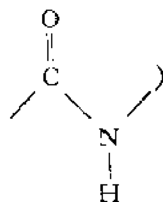
有些高分子链的结构非常简单，例如石蜡 ($C_{12}H_{26}$) 和聚乙烯 ($-CH_2-CH_2-$) 分子链是如图 13-6 所示的由碳原子组成的平面锯齿形直链，键间夹角接近于正四面体的值 (109.5°)，C—C 单键的距离为 1.54 Å．氢原子的位置不能用X射线衍射方法确定，但可认为碳原子的四支键具有正四面体的对称性，C—H 距离为 1.10 Å．这样，石蜡和聚乙烯分子具有垂直于链的长度方向的镜面 m_h，通过链的长度方向的镜面 m，(沿主链平面)和滑移面 c (垂直于主链平面)，其对称群是 G_1^3 群中的 c/mm．

聚二氟乙烯 ($-CH_2-CF_2-$) 分子链的对称群是 t/mm．在聚氯乙烯 ($-CH_2-CHCl-$) 分子链中，取代基 Cl 交替地分布在碳原子构成的主链平面两侧，因而主链平面是 c 滑移面．由于 Cl 与 H 不等同，过 c 轴且垂直于主链平面的面不是镜面，因此，聚氯乙烯分子链的对称群是 c/m．

13-4-3　螺旋形分子链的结构

有一些高分子链的结构较为复杂．当沿主链有大取代基紧密地排在一起时，高分子链往往采取螺旋构象，因为这种构象允许取代基紧密堆砌而同时链上的键不发生显著畸

变。例如，结构单元为  的聚丙烯，等效于在聚乙烯主链上有一个不太大的取代基 $-CH_3$；还有结构单元为  的聚苯乙烯，也相当于在聚乙烯主链上有个取代基苯。这两种分子链都呈螺旋形状。某些蛋白质的分子也呈螺旋形状。

蛋白质的结构单元是二十种不同的 α-氨基酸，一个蛋白质分子内往往包含数十或数百个 α-氨基酸。α-氨基酸的通式为 R—CH—COOH（CH 上连 NH_2），同时含有酸性的羧基（—COOH）和碱性的氨基（$-NH_2$）。其中R可以是一个 —H（甘氨酸），一个脂肪族烃基如 $-CH_3$（丙氨酸），（缬氨酸）等等；也可是芳香族的基团如 $-CH_2-$苯基（苯丙氨酸）等等或其它基团，不同 R 对应于不同的氨基酸。在蛋白质分子中 α-氨基酸通过肽键（即 ）而连接成为长的多肽链。蛋白质中多肽链上氨基酸的连接次序，通常用生物化学方法来测定，X射线结构测定工作也能起一定辅助作用。F. Sanger（桑格尔）几乎化了十年左右的时间，于1955年测定了胰岛素中氨基酸的排列顺序，这是蛋白质研究工作中的重要进展。现在已经知道，胰岛素分子是由两个长链所构成：有21个氨基酸的A链和有30个氨基酸的B链。A与B链之间以两个—S—S—（分别在 A7 与 B7，A20 与B19 之间）连接而成为一个整体分子。此外，在 A6 与 A11 间还有一个A链内的—S—S—键。

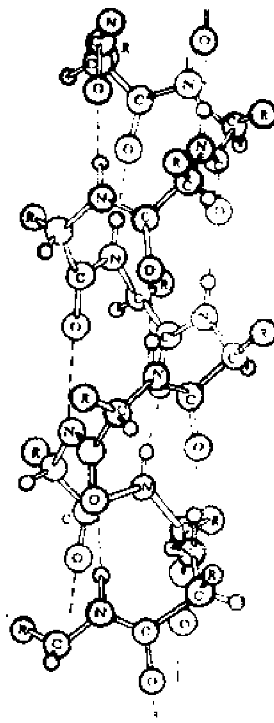
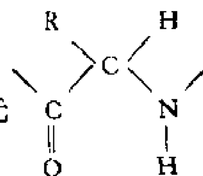
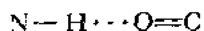


图 13-7 α 螺旋体的结构[14]

蛋白质的一级结构描述蛋白质中多肽链上氨基酸的连接次序，已如上所述。蛋白质的二级结构指多肽链的构象。1950年 L. Pauling 等提出的 α-螺旋体的模型（见图 13-7）就是蛋白质的一种二级结构形式。在 α-螺旋体中，每一氨基酸单位占用轴向的距离为 1.5 Å，而螺旋的每一转包含有 3.6个氨基酸，故螺距为 5.4 Å。在图 13-7 中可以清楚看到每个氨基酸结构单元 ，第 n 个结构

单元中的 >N—H 基团与第 $n+4$ 个结构单元中的 >C=O 基团的O形成链内氢键：


N—H···O=C

且这些氢键平行于链轴．如果忽略不同氨基酸中的基团 R 的差别，即利用统计对称性（§13-7）的概念，则图 13-7 所示 α 螺旋体每 5 圈有18个结构单元，其对称群属于 G_1^1 群中的 $s_M(M=18/5)$．除 α 螺旋体外，还有 3/10 螺旋体（每圈 3 个氨基酸）和 π 螺旋体（每圈 4.4 个氨基酸）[2]．

13-4-4 β 折叠片的构象

蛋白质分子主要的二级结构有两类，即螺旋形的 α-构象和伸展的 β-构象．α 构象已如 13-4-3 节所述．在 β 构象中，每一肽链不卷成螺旋，而处于较伸展的曲折形式，见图 13-8(a) 与 (b) 的左图．相邻的多肽链平行(图 13-8(a))或反平行(图 13-8(b))，借助氢键 N—H···O—C 连成有皱折的层状结构，见图 13-9．在 β 折叠片中，所有的肽键都参与链间氢键的交联，氢键与链的长轴接近垂直．平行 β 折叠片内沿链的方向的周期是

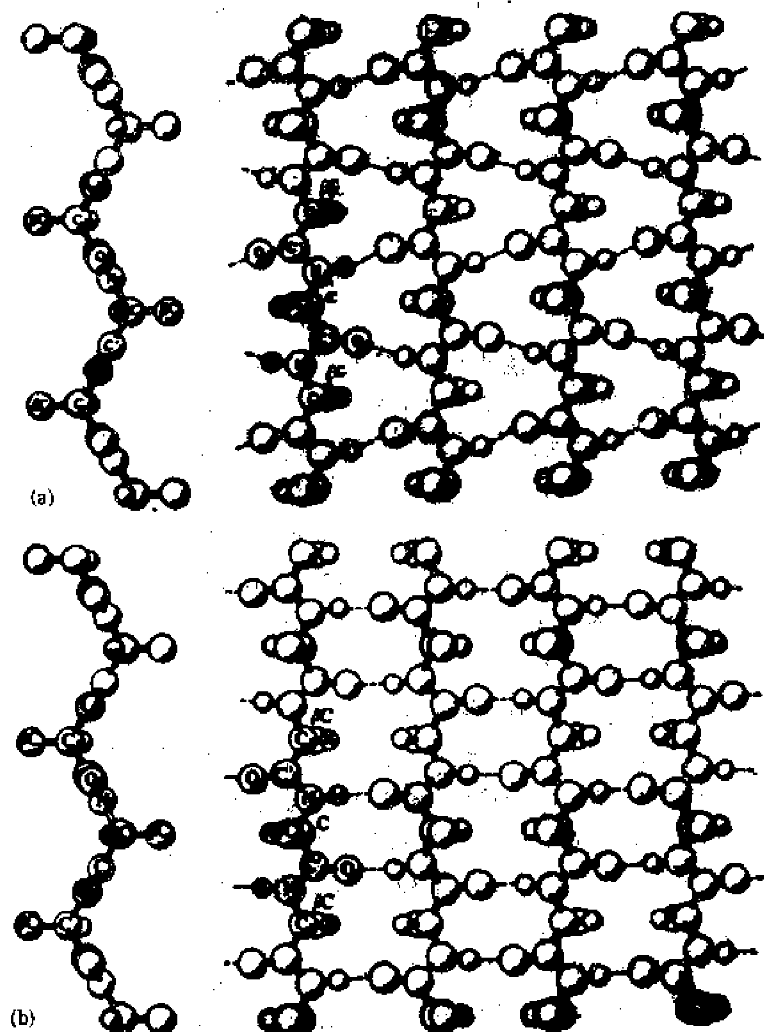


图 13-8 平行(a)与反平行(b) β 折叠片结构[2]

6.5 Å，链间距为 4.7 Å；反平行 β 折叠片内沿链的方向的周期是 7.0 Å，与链垂直方向的周期则为 10 Å 左右，是链间距的两倍. 因此，β 折叠片是三维空间中具有二维周期性的客体，其对称性可用层状群 G_3^2 描述. 平行 β 折叠片的对称群是 $p12_11$，反平行 β 折叠片的对称群是 $p2_12_12$，请读者自行验证.

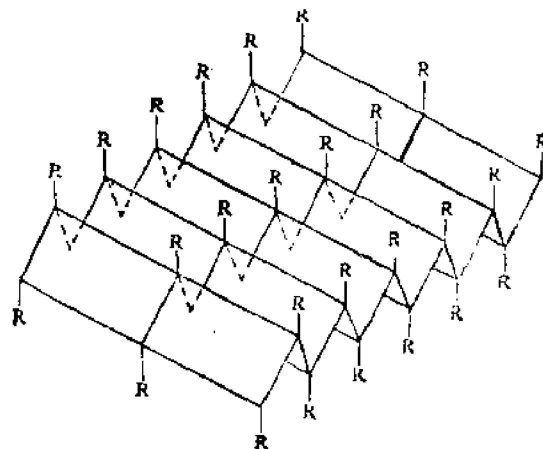
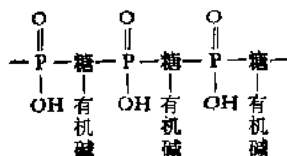


图 13-9 由 β 构象的肽链排列而成的 β 折叠片示意图

13-4-5 DNA 的双螺旋结构

DNA 是脱氧核糖核酸的简称. 大约在五十年前，通过肺炎球菌的致病作用的研究，第一次直接证明遗传物质是 DNA. 1953 年 J. D. Watson 和 F. H. Crick 对 M. H. F. Wilkins 关于 DNA 晶体的 X 射线衍射图进行了精密分析，得出了有名的 DNA 双螺旋体分子结构模型，于 1962 年获诺贝尔奖.

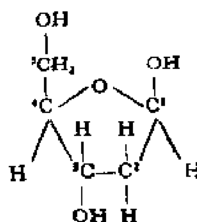
DNA 是许多脱氧核苷酸单体缩合而成的链状分子，它的化学结构为：



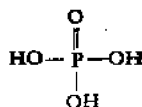
它的三种基本成分是：

(1) 脱氧核糖

β-D-2 脱氧呋喃核糖

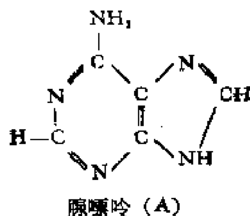


(2) 磷酸

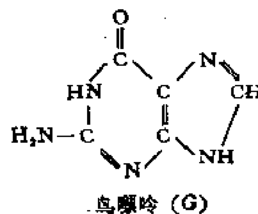


(3) 有机碱

核酸中的有机碱有两类，一类是嘌呤碱，在 DNA 中有腺嘌呤 A 和鸟嘌呤 G 两种：



腺嘌呤 (A)



鸟嘌呤 (G)

另一类是嘧啶碱，在 DNA 中主要有胞嘧啶C和胸腺嘧啶T两种:

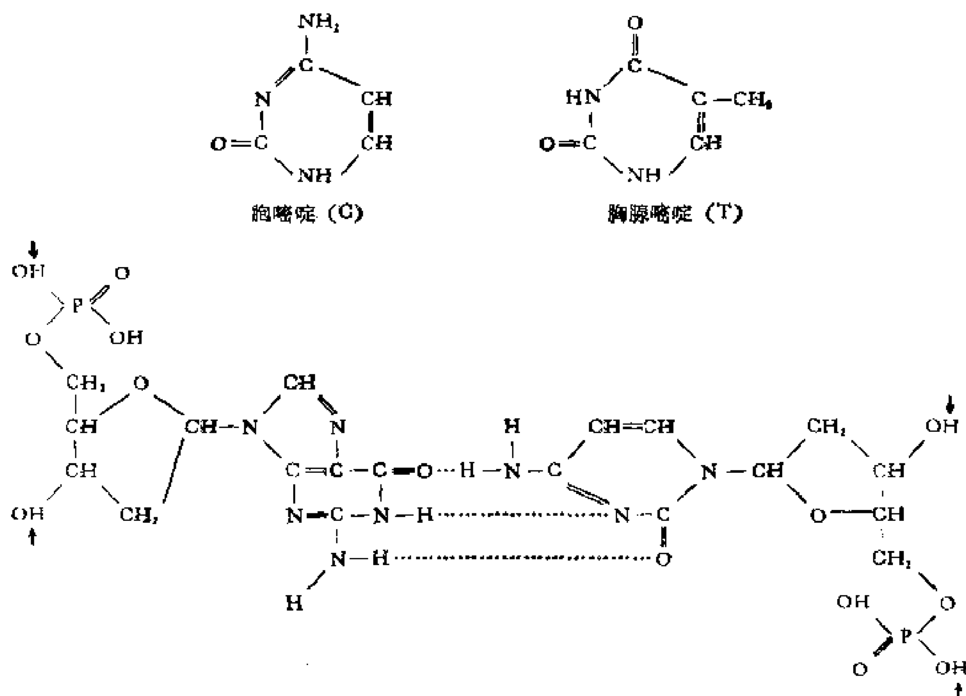


图 13-10　鸟嘌呤脱氧核苷酸(左)和胞嘧啶脱氧核苷酸(右)及它们之间通过氢键连接的情况(点线)

有机碱与脱氧核糖结合而成脱氧核苷. 脱氧核苷与磷酸成脂，称为脱氧核苷酸. 许多脱氧核苷酸单体相互缩合就得到 DNA 链状分子. 图 13-10 左半边示一个鸟嘌呤脱氧核苷酸 (G),左上为磷酸,左下为脱氧核糖，右边为鸟嘌呤. 图 13-10 的右半边示一个胞嘧啶脱氧核苷酸 (C),右下为磷酸,右上为脱氧核糖，左边为胞嘧啶. 许多这样的脱氧核苷酸在图中箭头所指处脱水缩合起来,就得到多核苷酸长链. DNA 是由两条方向相反的多核苷酸长链围绕着一个公共轴盘旋的双螺旋组成,见图 13-11(a). 图 11-11(b) 为其示意图,垂直线表示公共的螺旋轴,两条宽带表示多核苷酸链，横条表示连接两条链的碱基对的氢键. 这一条链上的碱基与另一条链上的哪个碱基连接也不是任意的，而有一定的规律性，如鸟嘌呤-胞嘧啶对 (G-C 对)和腺嘌呤-胸腺嘧啶对 (A-T 对). 图 13-10 以点线表示 G-C 对通过氢键连接的情况. 根据X射线衍射数据，螺旋体中每一阶梯的距离为 3.4 Å,而 10 个阶梯形成一个螺旋周期，所以螺旋距为 34 Å，见图 13-11(b). 因此,如果忽略不同有机碱之间的差别，DNA 的每条多核苷酸长链具有对称性 s_M, $M=10$. 由于两条链的方向相反(见图 13-10)，它们由垂直于螺旋轴的 2 次轴联系着. 因此，DNA 的对称群可用 G_1^1 群 $s_M/2$ ($M=10$) 描述.

DNA 是遗传信息的携带者. DNA 分子链由上述 A,G,C,T 四种核苷酸按一定顺序排列而得，每一个排列就对应于一种遗传信息. 在 DNA 链的每一环节上有 4 种选择的可能 (A,G,C,T). 设 DNA 分子链中含有 10,000 对核苷酸，就有 $4^{10,000}\cong10^{6,000}$ 种排列方式,这说明 DNA 的分子有足够的多样性来胜任遗传暗码的使命.

上述有机碱基在双螺旋体中配对的规则 (G-C 对与 A-T 对)，正是一种复制遗传

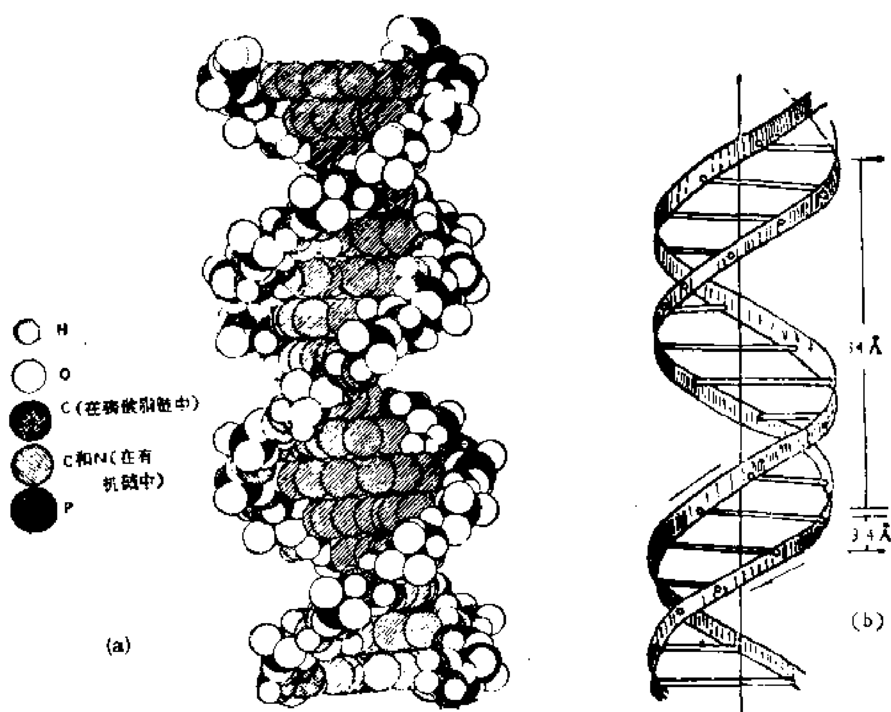


图 13-11 DNA 双螺旋体的结构[7,10]. (a) 原子模型; (b) 示意图

信息的机制. 当细胞分裂时，DNA 的双链拆开，分别作为模板与周围的核苷酸按G与C成对、A与T成对的规则以氢键相连，再经聚合作用而形成两条新链. 每一条新链和一条旧链形成一个 DNA 的双链. 这样，原来一个 DNA 分子便变成为完全相同的两个 DNA 分子，使两个子细胞具有与原来的细胞相同的基本性状. 图 13-12 是 DNA 双链分裂自我复制的示意图. 而一定的 DNA 核苷酸序列则可指导有一定氨基酸序列的蛋白质的合成.

13-4-6 高分子晶体结构举例

无论是高分子材料还是蛋白质，都有可能全部或部分地结晶成三维的晶体.

图 13-13 表示聚乙烯的晶体结构. 聚乙烯属正交晶系，晶胞参数为 $a=7.40$ Å，$b=4.93$ Å，$c=2.534$ Å. 每个晶胞内含 2 个结构单元 $-CH_2-CH_2-$. 平面锯齿形碳链的长度方向平行于 **c**，故晶胞参数 $c=2.534$ Å 对应于 C—C 单键长度 1.54 Å 在链的长度方向的投影值 1.25 Å (见图 13-6)的两倍. 碳链平面与(100)面成 41° 夹角，但过 $x=y=0$ 点的链平面与过 $x=y=1/2$ 点的链平面相对于(100)面的倾斜方向相反，互成 82° 角. 氢原子的位置不能用 X 射线衍射方法确定，但可通过假定碳原子的四支键具有正四面体对称性且假定 C—H 距离为 1.10 Å 而计算出来. 聚乙烯的空间群为 *pnam* (No.62)，交换 **b** 与 **c** 轴后即得标准的 HM 符号 *Pnma*，读者试按 § 9-2 的方法辨认之.

文献[12]的表 2-4 列有若干高聚物的晶体结构的数据.

上述构象为 α 螺旋体(图 13-7)的 α 角蛋白，构象为 β 折叠片(图 13-8)的 β 角蛋白，以及二级结构是由三条肽链绞成的三股螺旋(见本章末习题)的胶原蛋白，都是纤维状蛋

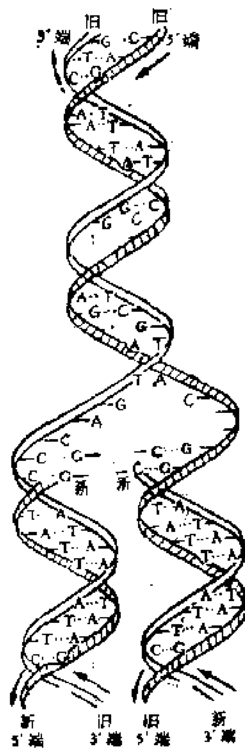


图 13-12 DNA 双链分裂自我复制示意图[10]

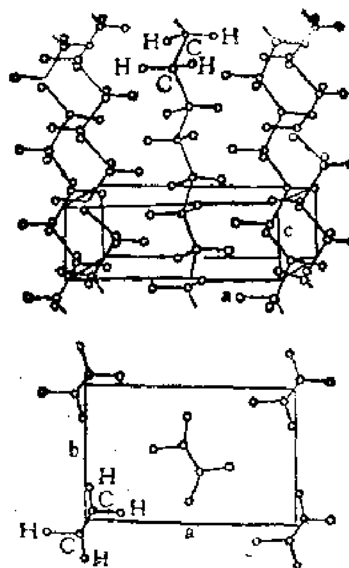


图 13-13 聚乙烯的晶体结构[11]. 上图为透视图,下图为沿 c 方向的投影图

白质. 纤维状蛋白质的结构特点是它们的多肽链沿着某特殊方向排列成卷曲形或平行束,它们不是具有三维周期性的晶体. 另一类蛋白质是球状蛋白质,它的多肽链在三维空间中沿多个方向进行卷曲、折叠、盘绕而成紧密的近似球形的结构. 这种在二级结构基础上的肽链再折叠,称为蛋白质的三级结构. 三级结构中除了属于二级结构的 α 螺旋体和 β 折叠片这两种有规则的构象之外,还有走向随机的松散肽段. 许多球状蛋白是由二条或多条肽链构成的,这些肽链之间并无共价键连接,每条肽链都有各自的一、二、三级结构. 这些肽链称为蛋白质的亚基或原体. 由亚基构成的蛋白质称为寡聚蛋白质. 寡聚蛋白质具有四级结构. 所谓四级结构就是各亚基在寡聚蛋白质中的排列方式.

球状蛋白质可能具有晶体结构. 用 X 射线衍射的方法可以测定蛋白质晶体的结构,这也就测出了蛋白质的二、三、四级结构,使人类有可能在分子水平上精确地理解生命现象的本质.

我国科学工作者在 1965 年首先用人工方法成功地合成了具有全部生命活力的蛋白质——结晶牛胰岛素,并于 1967 年开展了胰岛素晶体X射线结构分析的工作,先后获得了分辨率为 4 Å (1970 年),2.5 Å (1971 年)及 1.8 Å (1973 年)的详细数据,计算了电子密度图,并据此制成了显示胰岛素空间结构的模型. 胰岛素可以结晶成多种晶型的晶体.我国胰岛素结构研究组测定的是三角晶系的二锌猪胰岛素,它所属的空间群是 $R3(C_3^4)$,菱面体坐标系的晶胞参数是 $a_r = 49.0$ Å, $\alpha_r = 114.8°$, 六角坐标系的晶胞参数是 $a_h = 82.7$ Å, $c_h = 34.0$ Å. 晶体的密度是 1.245g/cm³. 每个菱面体晶胞中含有六个胰岛素分

子和两个锌离子．根据二锌猪胰岛素的电子密度图，可以清楚地辨认出蛋白质分子的螺旋结构，了解A与B两条肽链的三维折叠方式(三级结构，见图13-14)，确定胰岛素分子在晶体中的配置情况(四级结构)．

在图13-14中，B链中的B9—B19呈右手螺旋构象，联结A7—B7和A20—B19的两个—S—S—键正好在它的两端．A链被B链包围，它有二段螺旋：A1—A9形成一段右手螺旋，第二段螺旋在A12—A17间形成．图中还示出连接A6与A11的A链内的—S—S—键．图13-14中还示出了分子中的氢键(细黑线和虚线)和两支离子键(点线)．

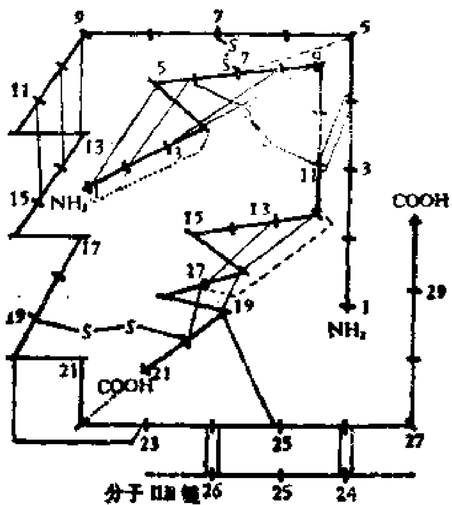


图13-14 胰岛素分子中氢键和离子键联系图[7]．图中粗黑线表示主链，细黑线和虚线表示氢键，点线表示离子键

胰岛素分子两两彼此靠拢，形成二聚体．三个二聚体被3次轴上两个锌离子联结在一起，组成一直径约为50 Å，高30 Å的椭球状的六聚体．

§13-5 非晶体学点群[1,2,14]

在晶体学点群中，只可能有轴次为1,2,3,4,6的旋转轴和倒反轴，因而只有10个二维点群(§2-1)和32个三维点群(第四章)．非晶体学点群中则对轴次没有限制，可以是任意正整数甚至是无穷大．我们把晶体学点群与非晶体学点群一起叫做一般点群．一般点群的个数是无限的，只能分成类型来进行研究，若干类型的一般点群又可进一步归并为一个系．

表13-4 二维一般点群（N为正整数）

点群系	点群类型的 Hermann-Mauguin 符号	群的阶	一般棱形	一般点形	晶体学点群
4N角系	n	n	规则n角	规则n角	4
($n=4N$)	nmm	$2n$	半规则双n角	截顶n角	$4mm$
($4N+2$)角系	$\frac{1}{2}n$	$\frac{1}{2}n$	规则$\frac{1}{2}n$角	规则$\frac{1}{2}n$角	1,3
($n=4N+2$)	$\frac{1}{2}nm$	n	半规则双$\frac{1}{2}n$角	截顶$\frac{1}{2}n$角	m,$3m$
	n	n	规则n角	规则n角	2,6
	nmm	$2n$	半规则双n角	截顶n角	$2mm$,$6mm$
圆形系	∞	∞	旋转着的圆	旋转着的圆	—
	∞m	∞	静止的圆	静止的圆	—

13-5-1 二维一般点群

二维点群共分成三系八类型，见表13-4．表中"一般点形"是指一组对称地联系着的

等效点连成的多角形，“一般棱形”是指一组对称地联系着的棱边所构成的多角形．圆形点群系中的点群∞描述没有镜线的圆，或者说是旋转着的圆．有两个互相对映的旋转着的圆，它们的旋转方向相反．点群 ∞m 有无穷多的过中心的镜线，描述静止的圆．

13-5-2 三维一般点群

三维点群中既可采用倒反轴 $\bar n$，也可采用旋转反映轴 $\tilde n$．这两种描述的对应关系见表 13-5，它是式(1-2)至(1-4)的推广．本节按惯例采用倒反轴．

表 13-5 倒反轴 $\bar n$ 与旋转反映轴 $\tilde n$ 的对应关系

轴 次	对应关系	举 例
$n = 4N$	$\bar n = \tilde n$	$\bar 4 = \tilde 4, \bar 8 = \tilde 8$
$n = 2N + 1$	$\bar n = \widetilde{2n} = n \times \bar 1$	$\bar 1 = \tilde 2, \bar 3 = \tilde 6 = 3 \times \bar 1$
$n = 4N + 2$	$\bar n = \widetilde{\frac{1}{2} n} = \frac{1}{2} n/m$	$\bar 2 = \tilde 1 = m, \bar 6 = \tilde 3 = 3/m$

三维一般点群有 28 种类型，归纳成 7 个系．在表 13-6 中给出了三维一般点群的简略 HM (Hermann-Manguin) 符号和完全 HM 符号（当完全符号与简略符号不一样时），Schoenflies 符号，点群的阶，以及属于该一般点群类的晶体学点群的 HM 简略符号．表中把 $(2N+1)$ 角和 $(4N+2)$ 角作为两个不同的系，这对应于三角与六角两个晶系．也可把它们合并成一个系，对应于六角晶族(5-2-1 节)．$4N$ 角系则是四方晶系的推广．$4N$ 角系、$(2N+1)$ 角系和 $(4N+2)$ 角系的每个一般点群类都包括无穷多个点群，但每个点群的阶是有限的；立方系、二十面体系、圆柱系和球系的每个一般点群类则仅对应于一个点群．立方系的五个点群都是晶体学点群．二十面体系的两个点群的阶也是有限的，详见 13-5-3 节．

表 13-6 三维一般点群（N 为正整数）

点群系	简略 HM 符号，其后为完全 HM 符号（当两者不同时）	Schoenflies 符号	点群的阶	晶体学点群
$4N$ 角系（一支 n 次轴，$n = 4N$）	n	C_n	n	4
	$\bar n$	S_n	n	$\bar 4$
	n/m	C_{nh}	$2n$	$4/m$
	$n22$	D_n	$2n$	422
	nmm	C_{nv}	$2n$	$4mm$
	$\bar n 2m$	$D_{\frac{1}{2}nd}$	$2n$	$\bar 4 2m$
	$n/mmm\ \left(\frac{n}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$	D_{nh}	$4n$	$4/mmm$
$(2N+1)$ 角系（一支 n 次轴，$n = 2N+1$）	n	C_n	n	$1, 3$
	$\bar n = n \times \bar 1$	C_{ni}	$2n$	$\bar 1, \bar 3 = 3 \times \bar 1$
	$n2$	D_n	$2n$	32
	nm	C_{nv}	$2n$	$3m$
	$\bar n m\ \left(\bar n \frac{2}{m}\right)$	D_{nd}	$4n$	$\bar 3 m$

表 13-6（续）

点群系	简略 HM 符号，其后为完全 HM 符号（当两者不同时）	Schoenflies 符号	点群的阶	晶体学点群
（4N + 2）角系（一支 n 次轴，n = 4N + 2）	n	C_n	n	2，6
	$\bar{n} = \frac{1}{2}n/m$	$C_{\frac{1}{2}nh}$	n	$\bar{2}\equiv m, \bar{6}\equiv 3/m$
	n/m	C_{nh}	$2n$	$2/m, 6/m$
	$n22$	D_n	$2n$	222，622
	nmm	C_{nv}	$2n$	$mm2, 6mm$
	$\bar{n}2m = \frac{1}{2}n/m2m$	$D_{\frac{1}{2}nh}$	$2n$	$\bar{6}2m$
	$n/mmm\left(\frac{n}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\right)$	D_{nh}	$4n$	$mmm, 6/mmm$
立方系	23	T	12	23
	$m3\ \left(\frac{2}{m}\bar{3}\right)$	T_h	24	$m3$
	432	O	24	432
	$\bar{4}3m$	T_d	24	$\bar{4}3m$
	$m3m\ \left(\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}\right)$	O_h	48	$m3m$
二十面体系	235	I	60	—
	$m\bar{3}\bar{5}\ \left(\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}\right)$	I_h	120	—
圆柱系	∞	C_∞	∞	—
	$\infty/m(\bar{\infty})$	$C_{\infty h}\equiv S_\infty\equiv C_{\infty i}$	∞	—
	$\infty 2$	D_∞	∞	—
	∞m	$C_{\infty v}$	∞	—
	$\infty/mm\equiv\bar{\infty}m\left(\frac{\infty}{m}\frac{2}{m}\right)\equiv\bar{\infty}\frac{2}{m}$	$D_{\infty h}$	∞	—
球系	$2\infty\equiv\infty\infty$	K	∞	—
	$m\bar{\infty}\ \left(\frac{2}{m}\bar{\infty}\equiv\bar{\infty}\bar{\infty}\equiv\infty\infty m\right)$	K_h	∞	—

圆柱系和球系的点群的阶是无穷大的。在圆柱系中，点群∞描述旋转着的圆锥的对称性，这种圆锥没有铅垂镜面，存在着旋转方向相反的两个互相对映的旋转着的圆锥；点群 ∞m 则描述静止圆锥的对称性，这种圆锥有无穷多的铅垂镜面。点群$\infty/m = \bar{\infty}$ 描述朝同一方向旋转着的双圆锥，点群 $\infty 2$ 则描述反向旋转着的双圆锥。若令从圆锥底面指向锥顶的直线代表圆锥轴，则点群 $\infty/m = \bar{\infty}$ 描述两个向指相反的旋转着的圆锥，点群 $\infty 2$ 描述两个向指一样的旋转着的圆锥。因此，点群 $\infty 2$ 与点群∞一样，存在着对映性；而点群 $\infty/m = \bar{\infty}$ 则不显示对映性。 圆柱系中另一点群 $\infty/mm = \bar{\infty}m$ 描述静止的双圆锥的对称性。球系中的点群 2∞ 也可写成$\infty\infty$，没有对称面，描述旋转着的球的对称性，这球绕着至少有两个方向的轴旋转。因此，这类点群显示对映性。球系中的另一点群 $m\bar{\infty}$ 也可写成$\bar{\infty}\bar{\infty}$或 $\infty\infty m$，包含有无穷多的过中心的镜面，描述静止的球的对称性。球

系点群的 Schoenflies 符号 K 来自德文 Kugelgruppe（球群）。

13-5-3 二十面体点群

二十面体系中的两个点群 235 和 $m\bar{3}\bar{5}$ 的阶分别为 60 和 120，是非晶体学点群中特别有意义的，因为它们描述某些近球形壳体的对称性和近年新发现的三维准晶的对称性，详见 § 13-6. 图 13-15(a) 和 (b) 表示两个二十面体点群的极赤投影图，左边是一般等效面的极点或一般等效点的配置，右边是对称元素的配置，其下注明对称元素的总数。二十面体点群的特征是六支 5 次轴，夹角为 63.43°。每支 5 次轴周围有五支 3 次轴和五支 2 次轴交替地对称分布，5 次轴与 3 次轴间的夹角是 37.38°，5 次轴与 2 次轴之间的夹角是 31.72°。相邻 3 次轴之间的夹角是 41.81°，相邻 2 次轴之间的夹角是 36°，最靠近的 3 次轴与 2 次轴间的夹角是 20.90°. 没有对称中心的二十面体点群是 235，若有对称中心，轴 5 与轴 3 都变成倒反轴（见表 13-5 中 $n=2N+1$ 的情况），2 次轴则变成了 $2/m$。

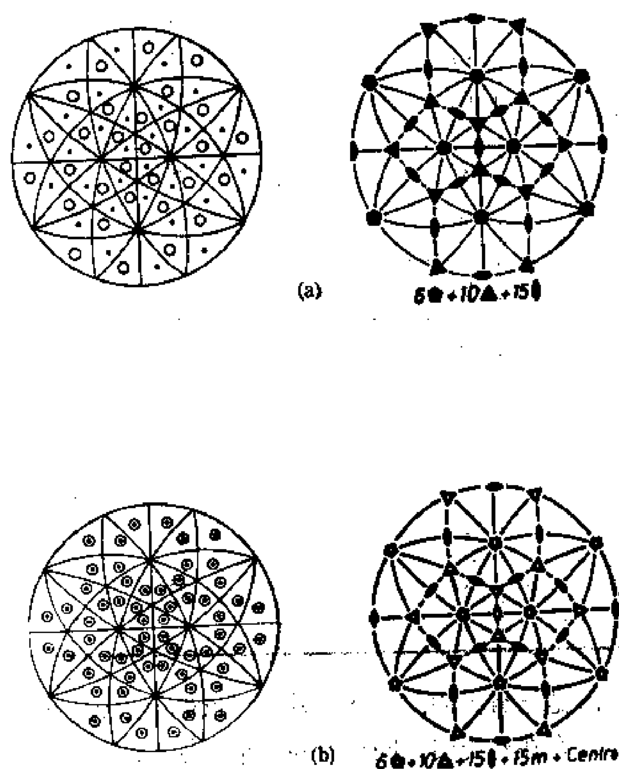


图 13-15 二十面体点群的等效面的极点(左图)和对称元素(右图)的极赤投影[14].
(a) 点群 235; (b) 点群 $m\bar{3}\bar{5}$

每支 5 次轴垂直于五支 2 次轴，它们组成点群 52. 因此，点群 235 有六个最大共轭五角子群 52，指数是[6]；点群 $m\bar{3}\bar{5}$ 则有六个最大共轭五角子群 $\bar{5}m$，指数也是[6]. 十支 3 次轴中的任何一支都垂直于三支 2 次轴，它们组成点群 32. 因而点群235和 $m\bar{3}\bar{5}$ 分别有十个最大共轭三角子群 32 和 $\bar{3}m$，指数都是[10]. 此外，它们还分别有五个最大共轭立方子群 23 和 $m\bar{3}$，指数为[5].

在图 13-15 所示两个二十面体点群的极赤投影图中，都是采用立方坐标系，让坐标轴沿着三支 2 次轴，立方体对角线则沿着四支 3 次轴. 利用立方坐标系，可按下列步骤求等效面的指数：

(1) 先按4-8-2节的方法求出子群 23 或 $m\bar{3}$ 的等效面的指数；

(2) 由这些面指数 (hkl) 出发，按下式求出把它们绕沿 $[1\tau 0]$ 方向的 5 次轴分别旋转 $2n\pi/5$ 角后的指数 $(h'k'l')$：

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = Y^n \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad n = 1,2,3,4 \tag{13-1}$$

式中

$$Y = \begin{pmatrix} 1/2 & g & G \\ g & G & -1/2 \\ -G & 1/2 & g \end{pmatrix} \tag{13-2}$$

是绕沿 $[1\tau 0]$ 方向的轴旋转 $2\pi/5$ 角时，面指数的变换矩阵，其中

$$G = \frac{\tau}{2} = \cos 36° \tag{13-2a}$$

$$g = \frac{\tau - 1}{2} = \cos 72° \tag{13-2b}$$

容易证明(见习题 8)：

$$Y^2 = \begin{pmatrix} -g & G & 1/2 \\ G & 1/2 & -g \\ -1/2 & g & -G \end{pmatrix} \tag{13-3a}$$

$$Y^3 = Y^{-2} = \tilde{Y}^2 \tag{13-3b}$$

$$Y^4 = Y^{-1} = \tilde{Y} \tag{13-3c}$$

这里 $\tilde{Y}$ 代表 Y 的转置矩阵. 因为采用立方坐标系，所以有 $\tilde{Y}^{-1} = Y$，从而有式 (13-3b) 与 (13-3c).

等效点的坐标的变换矩阵是 $\tilde{Y}^{-1}$，因此，对立方坐标系，二十面体点群的等效点的坐标的求法与等效面的指数的求法完全一样.

二十面体点群的 Schoenflies 符号中 I 来自英文 Icosahedron (二十面体).

一般点群可用来描述分子的对称性，晶体物理性能的对称性，晶体结构中某一点的局部环境的对称性，以及准晶体的对称性，等等. 例如，二十面体点群 235 和 $m\bar{3}\bar{5}$ 表征正五角十二面体[图 13-16(a)]和正三角二十面体[图 13-16(b)]的对称性. 正五角十二面体有 12 个面，20 个顶点；二十面体有 20 个面，12 个顶点. 许多物体具有二十面体外形. 例如，病毒颗粒由核酸和球状蛋白分子构成，分杆状病毒和球状病毒两类，都是空心的. 球状病毒实际上呈二十面体的形状，近球形的蛋白质基本单元构成二十面体壳层，核酸则位于此壳层内. 图 13-16(c) 和 (d) 分别是疱疹病毒的电子显微镜照片及其模型，由 162 个基本单元构成侧面为正三角形的正二十面体壳层. 又如，把二十面体的顶点削去后变成正五角形，同时使正三角形侧面变成正六角形，就得到更接近于球形的多面体. 按照这原理可缝制出具有二十面体对称性的接近球形的足球和帐篷.

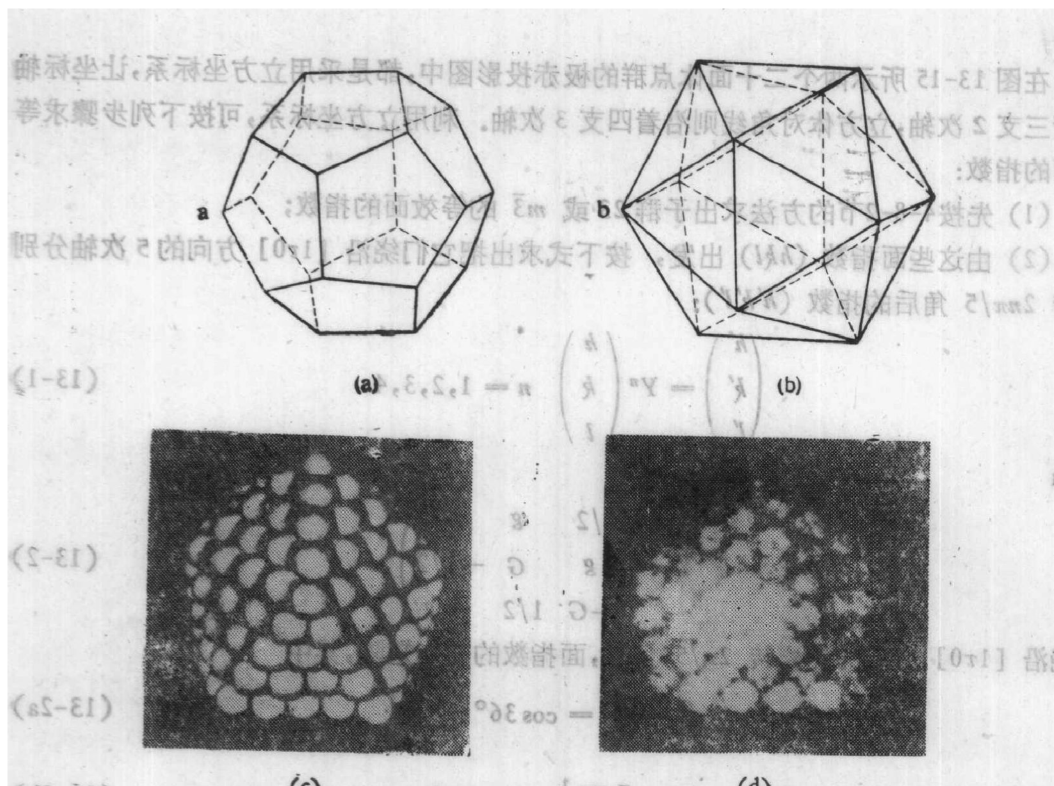


图 13-16　五角十二面体和二十面体.（a）正五角十二面体；（b）二十面体；（c）疱疹病毒的电镜照片[2]；（d）疱疹病毒模型[2]

如 4-8-1 节所述，围绕中心原子的最近邻原子位于第一配位球上．把第一配位球上的相邻原子的中心用直线连起来，就得到配位多面体．最近邻原子的个数，即第一配位球上的原子数叫配位数．设中心原子的半径为 r_a，最近邻原子的半径为 r_X，当这些近邻原子互相接触时，几种配位多面体的原子半径比 r_a/r_X 列于表 13-7．正五角十二面体配位的例子很少，这是因为，当 $r_a/r_X \cong 1.801$ 时，$r_X/r_a \cong 0.555$，更倾向于形成以X原子为中心的八面体配位．当中心原子略小时，有极大倾向形成二十面体配位．在某些合金相，元素硼的某些同素异构相以及某些硼化物中，都出现二十面体局域对称性．当然，整个晶体不可能具有二十面体对称性，因为周期性与五次轴不相容．但近年发现的准晶体的 I 相具有二十面体对称性，八次和十次准晶相则分别具有非晶体学点群 $8/mmm$ 和 $10/mmm$ 描述的对称性，详见 § 13-6.

表 13-7　中心原子半径 r_a 与最近邻原子半径 r_X 的比值

配位多面体	配位数 n	r_a/r_X	注
正四面体	4	0.225	SiO_4 四面体
正八面体	6	0.414	ReO_3 结构
立方体	8	0.732	B2 型结构
正二十面体	12	0.902	
立方八面体	12	1.000	面心立方密堆
六角立方八面体	12	1.000	六角密堆
正五角十二面体	20	1.801	

§ 13-6 准 晶 体

1984 年 11 月 Shechtman 等[15]报道了他们在急冷 Al-Mn 合金中发现的二十面体相．中国科学院金属研究所张泽、叶恒强和郭可信[16]也独立地在急冷 $(Ti_{1-x}V_x)_2Ni$ 合金（$x=0.0—0.3$）中发现了二十面体相．这些二十面体相在不同取向拍摄的电子衍射花样分别显示五次[图 13-17(a)]、三次[图 13-17(b)]和二次[图 13-17(c)]对称，衍射斑点都比较明锐，且这些衍射花样分别对应的取向之间的夹角关系恰与二十面体点群 235 和 $\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}$ 各对称轴之间的夹角关系符合，即：五次对称轴与三次对称轴之间的夹角为 37.4°，三次轴与二次轴之间的夹角为 20.9°，五次轴与二次轴之间的夹角为 31.7°，见图13-17(d)．换句话说，这些试样的电子衍射花样具有二十面体对称性．

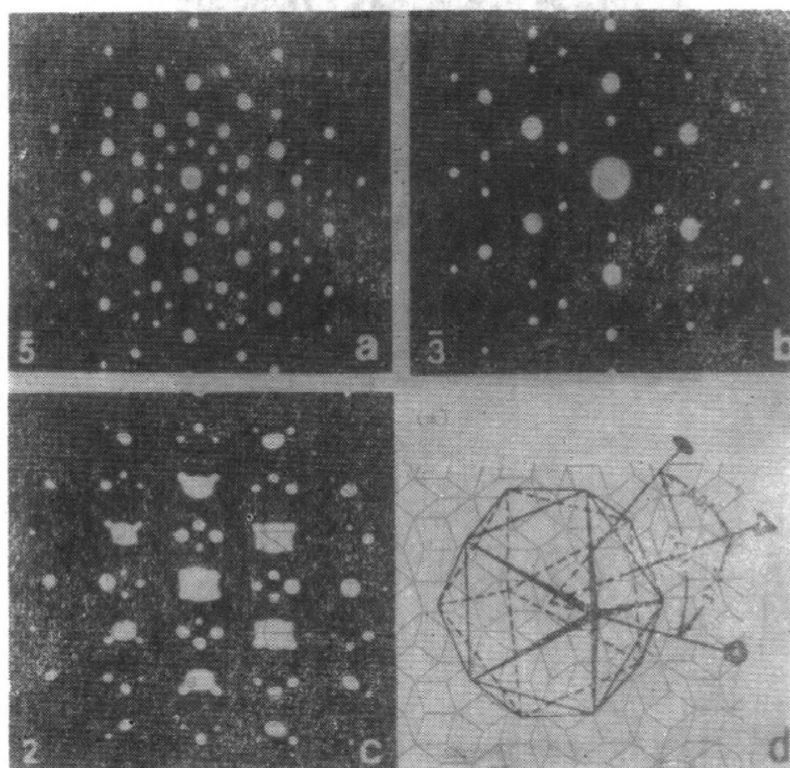


图 13-17 $(Ti_{0.9}V_{0.1})_2Ni$ 二十面体相的电子衍射花样：(a) 沿五次轴；(b) 沿三次轴；(c) 沿二次轴．(d) 这些轴之间的夹角关系与二十面体点群中相应轴之间的夹角关系一致

经典的晶体学研究的是具有周期性的客体，即晶体．晶体的取向和平移都具有长程序，但只可能具有 1,2,3,4 或 6 次轴，不允许 5 次或 7 次以上的对称轴，见 § 1-4．另一方面，玻璃态非晶体只有某种程度的近程序，无论取向或平移均无长程序，它产生的衍射花样是若干很弥散的衍射环，不可能产生明锐的衍射斑点．据此，Pauling[17]把具有二十面体对称性的衍射花样解释成是孪晶产生的．在某些情况下确是如此．如周大顺等[18]在急冷 $V_{41}Ni_{36}Si_{23}$ 合金中观察到显示十次对称的选区电子衍射花样．但高分辨电子显微镜照

片则表明试样该区域由 Frank-Kasper 晶态相的微畴组成，不同畴之间的夹角是 36° 或 72° 的整数倍.

但是，Shechtman 等[15]和张泽等[16]观察到的具有二十面体对称性的选区电子衍射花样则不是孪晶产生的. 一方面，利用束斑直径小于 7nm 的入射电子束作微衍射实验发现，在二十面体相的同一颗粒内，尺寸小于 7nm 的不同区域产生的电子衍射花样都是一样的. 另一方面，高分辨电子显微镜观察表明，沿五次轴的高分辨电镜照片 (图 13-18a) 上观察不到五次孪晶，照片上亮点的分布也不具有周期性，倒是与 Penrose 图案[19] (图 13-18(b)] 中节点的分布特征相同，显示五次对称性. 这些事实说明，的确存在着一种具有二十面体对称性的新相，它具有长程取向序，但不具备普通的周期性，是一种准周期性晶体，简称准晶体，其结构特征介于晶体与玻璃态非晶体之间. 现就准周期性，描述准周期性的准点阵以及切片投影的概念说明如下.

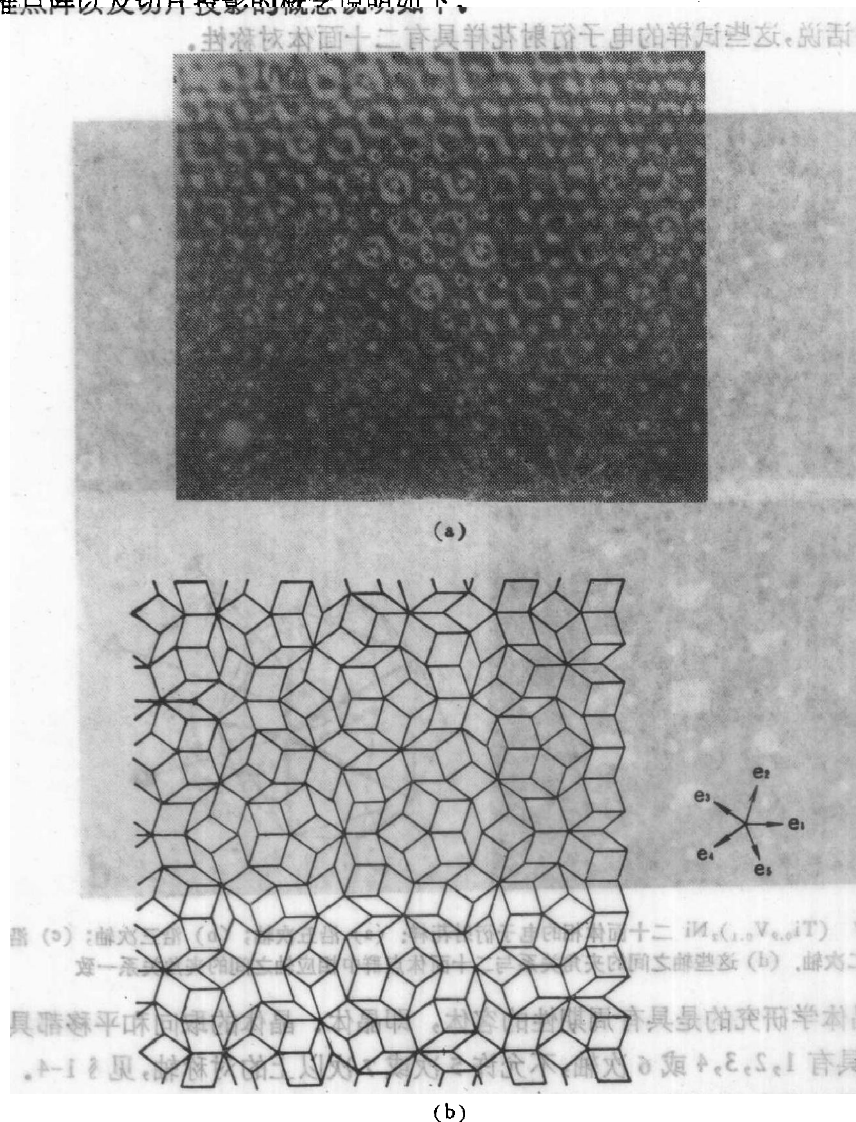


图 13-18 (a) $(Ti,V)_2Ni$ 二十面体相沿五次轴的高分辨电子显微镜照片; (b) Penrose 图案

先讨论二维的情况. 二维周期性与五次轴不相容，因而不可能用具有五次对称的正五边形布满平面. 但 Penrose[19]于 1974 年指出，用边长都是 a 的宽的和窄的两种菱形，宽

菱形的顶角为 $2\pi/5$ 和 $3\pi/5$，窄菱形的顶角为 $\pi/5$ 和 $4\pi/5$，可以布满平面，得到具有五次对称的 Penrose 图案，见图 13-18(b)。Penrose 图案中的顶点构成一个二维准点阵。准点阵中的阵点的分布没有周期性，但仍有一定的规律性。我们取长度为 a 且互成 $2\pi/5 = 72°$ 角的五个基矢 $\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$，$\boldsymbol{e}_4$，$\boldsymbol{e}_5$，见图 13-18(b)。显然这两种菱形的边必为这些基矢之一。因此，在图 13-18(b) 所示 Penrose 图案中任取一顶点为原点，则任意另一顶点的位矢 $\boldsymbol{r}$，即二维准点阵中任意二阵点之间的位矢 $\boldsymbol{r}$，都可表示成 $\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{5} n_i\boldsymbol{e}_i$，这里 n_i 是整数。这一事实给人们一个启示：在五维空间中用 $\boldsymbol{E}_1$，$\boldsymbol{E}_2$，$\boldsymbol{E}_3$，$\boldsymbol{E}_4$，$\boldsymbol{E}_5$ 这五个基矢构造一个五维晶体点阵，其中每个阵点的位矢 $\boldsymbol{R}$ 都可表示成 $\boldsymbol{R}=\sum_{i=1}^{5} n_i\boldsymbol{E}_i$。将其投影到某二维空间，若 $\boldsymbol{E}_i$ 的投影是 $\boldsymbol{e}_i$，就可构成位矢为 $\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{5} n_i\boldsymbol{e}_i$ 的二维的准点阵。事实上，对应于 Penrose 图案的二维准点阵可用下列切片投影法得到：在五维超立方点阵(基矢 $\boldsymbol{E}_i$ 互相垂直且长度相等)中选择取向适当的某二维空间(平面)，在五维空间中平行于这平面切出一个有适当"厚度"的薄片，将此薄片内的阵点投影到这平面上就得到对应于 Penrose 图案的准点阵，其相邻阵点间的位矢就是 $\boldsymbol{E}_i$ 的投影。

在三维空间中，由互相正交且等长度的基矢 $\boldsymbol{E}_1,\boldsymbol{E}_2,\boldsymbol{E}_3$ 构成一个立方体。由这三个基矢中任取两个，就构成立方体的一种侧面。由于 $C_3^2 = 3\left(C_m^n = \dfrac{m!}{n!(m-n)!}\right.$ 是 m 个元素中取 n 个的组合数)，共有三种侧面，分别由 $\boldsymbol{E}_2$ 与 $\boldsymbol{E}_3$，$\boldsymbol{E}_3$ 与 $\boldsymbol{E}_1$，$\boldsymbol{E}_1$ 与 $\boldsymbol{E}_2$ 三对基矢组成。在五维空间中，由互相正交且长度相等的五个基矢 $\boldsymbol{E}_1,\boldsymbol{E}_2,\boldsymbol{E}_3,\boldsymbol{E}_4,\boldsymbol{E}_5$ 构成一个超立方体。由这五个基矢中任取两个，就构成超立方体的一种侧面，共有 $C_5^2 = 10$ 种侧面。把它们投影到取向适当的平面上，就得到 10 种菱形。其中 $\boldsymbol{e}_1$ 与 $\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_2$ 与 $\boldsymbol{e}_3$，$\boldsymbol{e}_3$ 与 $\boldsymbol{e}_4$，$\boldsymbol{e}_4$ 与 $\boldsymbol{e}_5$，$\boldsymbol{e}_5$ 与 $\boldsymbol{e}_1$ 分别构成取向互不相同的宽菱形；$\boldsymbol{e}_1$ 与 $\boldsymbol{e}_3$，$\boldsymbol{e}_1$ 与 $\boldsymbol{e}_4$，$\boldsymbol{e}_2$ 与 $\boldsymbol{e}_4$，$\boldsymbol{e}_2$ 与 $\boldsymbol{e}_5$，$\boldsymbol{e}_3$ 与 $\boldsymbol{e}_5$ 分别构成取向互不相同的窄菱形。在五维空间中切出一个有适当"厚度"的薄片，使该切片内的超立方体侧面互相连通而又互不重叠，把它们投影到这平面上就得到由上述十种菱形拼砌成的 Penrose 图案。

Mackay[20]把 Penrose 的概念推广到三维空间，采用边长都是 a 的厚的和扁的两种菱面体。厚菱面体对在三次轴上的两个顶点所张的立体角为 $\pi/5$，其它六个顶点的立体角为 $3\pi/5$；扁菱面体对在三次轴上的两个顶点所张的立体角为 $7\pi/5$，其它六个顶点的立体角为 $\pi/5$。Mackay 证明了，用这样的两种菱面体可以布满三维空间，且具有二十面体对称性。这些菱面体的顶点构成三维的二十面体准点阵。换句话说，让长度都是 a 的六个基矢 $\boldsymbol{e}_1,\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{e}_3,\boldsymbol{e}_4,\boldsymbol{e}_5,\boldsymbol{e}_6$ 分别沿二十面体的六支五次轴方向，由其中任意三个可构成一个菱面体，共有 $C_6^3 = 20$ 种菱面体，其中 10 种是取向互不相同的上述厚菱面体，另 10 种是取向互不相同的上述扁菱面体。显然，由这样的菱面体布满的三维空间中任二顶点之间的位矢 $\boldsymbol{r}$，即二十面体准点阵的任二阵点之间的位矢 $\boldsymbol{r}$，都可表示为 $\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{6} n_i\boldsymbol{e}_i$。因此，正如对应于 Penrose 图案的二维准点阵可描述为五维空间超立方点阵中的一个薄片在某平

面上的投影，二十面体准点阵也可描述为六维空间超立方点阵中一个“薄片”在三维物理空间(三维超平面)上的投影，而上述 20 种菱面体则正好是六维超立方体的 20 种超侧面在这三维超平面上的投影。

显然，对应于六维空间的晶体有一个六维空间的倒易点阵。Zia 和 Dallas[21] 据此证明了，二十面体准点阵的倒易空间恰是六维超立方点阵的倒易点阵(它也是六维超立方点阵)在三维超平面上的投影，其中距离这超平面愈远的倒易点，其投影点的衍射强度也愈小。因此，二十面体准点阵的倒易点阵也是一个二十面体准点阵。由此可见，不但晶体可产生明锐的衍射斑点，准晶体也可产生明锐的衍射斑点。Elser[22,23] 和 Bancel 等[24]运用准点阵和切片投影的概念成功地对二十面体相的选区电子衍射和X射线衍射花样进行了指数标定。由于二十面体倒易准点阵是六维空间的倒易点阵的投影，每一反射的指数也是六个数码组成的数组。Cornier 等[25]用这概念对准晶二十面体相的高分辨电子显微象进行了模拟计算。此外，石原等[26]，沈勇等[27]和王仁卉等[28-30]还用这概念对准晶的X射线衍射花样，选区电子衍射花样以及会聚束电子衍射花样进行了模拟计算，计算结果与实验结果基本吻合。杨其斌等[31,32]则利用切片投影的概念探讨了准晶与晶体结构之间的联系，提出了若干和准晶结构模型。利用切片投影的概念还可探讨准晶的不完整性。

郭可信等[18]指出，若某平衡晶态相结构中含有大量二十面体配位多面体，则将同一成份的熔体急冷就有可能得到二十面体平行排列的准晶。例如，晶态 $(Ti, V)_2Ni$ 合金中含有约 50% 的二十面体，则急冷 $(Ti, V)_2Ni$ 合金中含有准晶二十面体相[16]。在这一思想指导下，郭可信及其研究集体又在急冷 Ti_2Fe，Mn_3Ni_2Si，$V_{41}Ni_{36}Si_{23}$，$Al_{45}Cr_7$ 等合金中发现了二十面体准晶。国外其他科学工作者在急冷 $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$，Al-Mn-Si，Cu_4Cd_3 等合金中发现二十面体相的事实，也证实了这一思想。此外，还在下列合金中观察到二十面体相：Al-V，Al-Mo，Al-Ru，Al-W，Al-Re，Al-Mn-Ru，Al-Cr-Ru，$Al_{75.5}Mn_{17.5}Ru_4Si_3$，$Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$，$Mg_{32}(Al,Cu,Zn)_{49}$，$Ti_{80-x}Zr_xNi_{20}(x = 20—60)$，$Pd_{60}U_{20}Si_{20}$，$Al_6Li_3Cu$。由于在“五次对称性及 Ti-Ni 准晶相的发现与研究”方面的突出贡献，郭可信、叶恒强、李斗星、张泽、王大能等获我国 1987 年国家自然科学一等奖。

除上述具有二十面体对称性的三维准晶外，还相继发现了一些具有十二次对称、十次对称和八次对称的准晶。显然，这些准晶在垂直于十二次轴、十次轴或八次轴的平面内没有周期性，但在沿这些对称轴的方向则具有周期性，故称为二维准晶。

继 Ishimasa 等[33]在 Ni-70.6at%Cr 蒸镀薄膜中观察到十二次准晶之后，陈焕、李斗星和郭可信[34]又在急冷 V_3Ni_2 和 $V_{15}Ni_{10}Si$ 合金中观察到十二次准晶。杨奇斌等[32]和郭可信等[35]还探讨了十二次准晶的结构模型及其与晶态 σ 相的结构的联系。无论是 V_3Ni_2 和 $V_{15}Ni_{10}Si$ 十二次准晶，还是 σ 相，其基本结构单元都是六角反棱柱。这些六角反棱柱的方向性很强的势场使它们倾向于平行排列，且键的方向和键长都有一定的规则。若相关规则较松，就生成具有十二次对称的玻璃；若相关规则较严，就得到具有十二次对称的准晶，它沿十二次对称轴方向具有周期性，周期约为 0.45nm，但在垂直于十二次轴的平面内只有准周期性；在最严格的拼砌规则下就生成 σ 相晶体，它在三维都具有周期性，空间群为 $P4_2/mnm$，点阵常数为 $a = 0.88$nm，$c = 0.45$nm，后者与十二次准晶沿十二次轴方向的周期相同。

Bendersky[36]首先在急冷 Al_4Mn 合金中发现十次准晶，并测出其点群为 $10/m$ 或 10/

mmm. Al_4Mn 沿十次轴方向的周期约为 1.2nm。冯国光等[37]在急冷 Al_6Fe 合金中也发现了十次准晶，其沿十次轴方向的周期约为 1.6nm. 此外，在急冷 Al_6Co, Al_4Ni, $Al_6Ni(Si)$, $Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$ 和 Al-Pd 等合金和缓冷的 $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ 合金中也观察到十次准晶，其中 Al_4Ni 十次准晶沿十次轴方向的周期约为 0.4nm，这是十次准晶沿十次轴方向的基本层厚。其它十次准晶都是层状结构，其"超周期"为 0.4nm 的整数倍。

既然五次、十二次、十次对称是可能的，八次对称是不是也可能呢？有些科学家在这方面进行过晶体几何分析，但一直没有实验方面的证据。我国青年科学工作者王宁和陈焕在郭可信的指导下，首先在急冷的 $Cr_5Ni_3Si_2$ 和 $V_{15}Ni_{10}Si$ 合金中观察到八次准晶[38]，它们沿八次轴方向的周期为 0.63nm。在沿八次轴拍摄的高分辨电子显微镜照片上，亮点呈正方形或 45° 菱形分布，其边长都是 0.63nm。在这些试样中同时还观察到晶态 β-Mn 结构（空间群 $P4_132$，点阵常数 $a = 0.63$nm）。可见八次准晶与 β-Mn 结构有相同的结构单元，这样的结构单元周期性地排列得到 β-Mn 结构，呈正方形和 45° 菱形准周期性地拼砌就得到八次准晶。此外，曹巍等[39]在急冷 Mn_4Si 合金中发现八次准晶，王宁等[40]观察到急冷 $Mn_{82}Si_{15}Al_3$ 合金中的八次准晶较为完整，并测定出它的点群是 $8/m$ 或 $8/mmm$。

一维准晶有两种类型。一种是用分子束外延之类的方法人工生长出的 Fibonacci 超晶格。例如 Merlin 等[41]让厚度分别为 5.9nm（*A* 单元）和 3.7nm（*B* 单元）的 AlAs/GaAs 层以 Fibonacci 序列（*ABAABABA*···）生长出厚约 1.85μm 的 Fibonacci 超晶格薄膜，它在膜面上有周期性，在膜厚方向则为准周期性。另一种一维准晶与十次准晶密切相关。何伦雄等[42]在急冷 $Al_{80}Ni_{14}Si_6$ 和 $Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$ 合金中以及急冷并退火的 $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ 合金中不仅观察到十次准晶，还观察到由十次准晶转变成的一维准晶。这种一维准晶的特征是，它不但沿原十次轴方向具有周期性，还沿与之垂直的某一伪二次轴方向具有周期性，其周期是 0.23nm 的 n 倍，这里 $n = 3, 5, 8, 13, \cdots$ 是 Fibonacci 序列中的某一数。

综上所述，准晶体是介于晶体与玻璃态非晶体之间的一种固体，它不具备完全的周期性，但具有一定的长程取向序。其取向序可用一般点群表征，包括晶体学点群和非晶体学点群$\left(\text{如 } 235,\ \frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}, 10/mmm, 8/mmm \text{ 等}\right)$。这里"不具备完全的周期性"，可能是三维周期性全部失去，如二十面体对称的三维准晶；也可能是仅失去一部分周期性，但仍具有一部分周期性，如十二次、十次和八次对称的二维准晶（二维呈准周期性，一维呈周期性）以及一维准晶（一维呈准周期性，二维呈周期性）。失去的周期性由准周期性所取代，并不意味着平移无序，而是其平移有序性需用更多的基矢来描述，比如说用高维空间的具有周期性的晶体点阵切片投影而得的准点阵来描述。

§ 13-7 相似对称性和统计对称性[1,2]

13-7-1 基本概念[1]

严格的对称性的定义是：如果用操作 g_i 把空间中的坐标由 $\boldsymbol{x}$ 变换成 $\boldsymbol{x}'$：

$$[\boldsymbol{x}'] = g_i[\boldsymbol{x}] \tag{13-4}$$

某客体 F (图形、函数)保持不变，即

$$F(\boldsymbol{x}') = F(\boldsymbol{x}) \tag{13-5}$$

或

$$F(g_i[\boldsymbol{x}]) = F(\boldsymbol{x}) \tag{13-6}$$

则称 F 为对称客体，所有满足式(13-6)的对称操作 g_i 的集合构成 F 的对称群 $\boldsymbol{G}$.

在经典的严格的对称性的定义中，式(13-4)应为等长变换，即变换前后任何线段的长度不变，因而变换前后直线间夹角、平面间夹角、面积和体积都不变. 在广义对称性中可不要求等长变换. 例如，在相似对称性中，只要两个图形相似，就认为它们相等，这相当于在坐标变换式(13-4)中有一个与位矢 $\boldsymbol{x}$ 的长度成正比的系数. 又如，我们可以引入斜对称性的概念，此时的镜面反映可以不沿垂直于镜面的线进行. 沿着这一条路线继续推广，还可引入曲线对称性的概念.

在无序晶体结构中，在固溶体中，并不存在严格意义上的平移对称性. 经平移操作后，一种原子可能变成另一种原子，也就是说，式(13-5)并不严格成立，只近似地成立:

$$F(g_i[\boldsymbol{x}]) \cong F(\boldsymbol{x})$$

或者说，式(13-5)统计上成立.

在由严格相同的分子组成的许多高聚物和液晶中，分子并不位于具有严格周期性的格点处. 换句话说，$F(\boldsymbol{x}'') = F(\boldsymbol{x})$，但 $\boldsymbol{x}''$ 不严格等于由 $\boldsymbol{x}$ 经过对称操作 g_i 变换而得的 $\boldsymbol{x}' = g_i[\boldsymbol{x}]$，而是 $\boldsymbol{x}''$ 围绕着 $\boldsymbol{x}'$ 统计地分布着，以 $\boldsymbol{x}'$ 为最可几值. 在这种情况下，可以引入若干分布函数，分别描述分子的重心 $\boldsymbol{x}''$ 偏离其最可几位置 $\boldsymbol{x}' = g_i[\boldsymbol{x}]$ 的几率，分子轴线取向的几率，以及分子绕自己的轴线旋转一定角度的几率，等等. 这是统计对称性的另一方面. 当然，$F(\boldsymbol{x}'') \cong F(\boldsymbol{x})$ 以及 $\boldsymbol{x}''$ 的最可几值为 $\boldsymbol{x}' = g_i[\boldsymbol{x}]$ 这两种情况也可同时出现，即分子的结构本身既不完全相同，分子也不位于具有严格周期性的格点处. 这是更一般的统计对称性.

下面我们在 13-7-2 和 13-7-3 节中分别以高聚物聚集态的结构和液晶的结构为例说明统计对称性和统计分布函数的概念.

13-7-2 高聚物结构中的无序[2]

先考虑平行分子构成的聚集态，这种聚集态对理想晶态的偏离可用下列三个参数及相应的具有统计特征的分布函数描述:

(1) 轴向位移. 用函数 $\tau(z)$ 表示分子沿其轴向偏离理想位置为 z 的几率. 如果沿轴向任意位移的几率都相同，即 $\tau(z)$ 等于常数，就用 τ_∞ 描述它，表示无穷小平移.

(2) 绕分子轴旋转. 函数 $f(\phi)$ 表示聚集态中的分子偏离其平衡取向的方位角为 ϕ 时的几率. 当分子的横截面近似圆形时，聚集态中的高分子可以同等的几率取任意的方位角，即 $f(\phi)$ 等于常数，这相当于聚集态的统计对称性具有阶数无穷大的旋转轴∞.

(3) 在垂直于分子轴的平面上的畸变. 理想情况下分子轴与这平面的交点构成具有周期 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的规则网格. 实际上聚集态的结构是有畸变的，分子偏离这规则位置. 畸变有第一类和第二类畸变. 第一类畸变(图 13-19(a))保持长程有序度，存在着周期的三维格点，链形分子的轴线在此平面上的投影则以一定的几率偏离这规则格点的位置，偏离

越远，几率越小．引人统计分布函数 $W(\boldsymbol{r})$ 表示距某给定分子的位矢为 $\boldsymbol{r}$ 处安排分子的几率．对于具有长程有序度的第一类畸变，分布函数 $W(\boldsymbol{r})$ 是一周期函数，峰值位于规则网格的结点处． 对于严格的二维晶体，$W(\boldsymbol{r})$ 是 δ 函数；对于第一类畸变的聚集态，$W(\boldsymbol{r})$ 的峰被展宽了，见图 13-19(c)．第二类畸变[图 13-19(b)]仅保持短程有序．就近邻分子而言，其分布大致仍具有周期性；但远处分子的分布就是完全无规的了，因而统计分布函数 $W(\boldsymbol{r})$ 在 r 值很大时几乎等于常数，见图 13-19(d)．

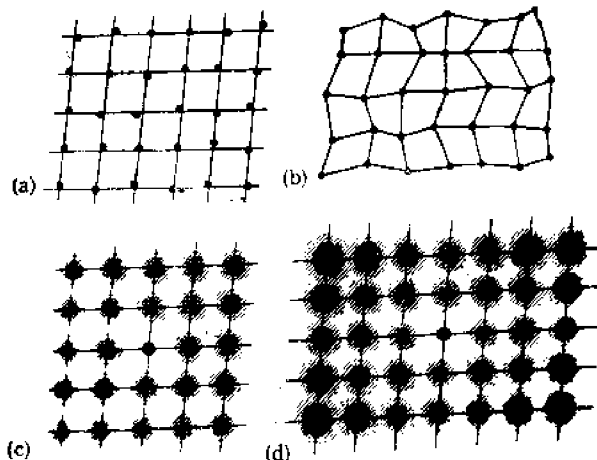


图 13-19 链形分子轴在基面上的投影的畸变[2]

(a) 第一类畸变；(b) 第二类畸变；(c) 第一类畸变的分布函数；(d) 第二类畸变的分布函数

如果分子链可以互不平行或发生弯折，则还应该引入一个统计分布函数 $D(\alpha)$ 描述分子轴与主轴偏离 α 角的几率．

13-7-3 液晶的结构[2,12]

某些晶态高聚物受热熔融或被溶剂溶解之后，虽然获得液态物质的流动性，却仍然部分地保存着分子的有序排列，从而在物理性质上呈现各向异性，形成一种兼有晶体和液体的部分性质的中介态，叫做液晶态．构成液晶的分子呈棒状，通常对称性很低甚至没有对称性，其结构特征使这些分子倾向于互相平行地排列．

液晶有下列三种结构类型：向列型、近晶型和胆甾型。胆甾型也可看作是向列型的一种变体．所有类型的液晶都有个共同的特征，就是在一个称为畴的小范围内，近邻分子是平行排列的，具有短程有序，可用 13-7-2 节中所述的第二类畸变的统计函数描述其统计对称性．

(1) 向列型液晶态[图 13-20(a)]的特点是分子平行排列，但其重心无规分布，而且在一个畴内，各种方位角 ϕ 的分子出现的几率都差不多．因此，向列型液晶态的统计对称性是：具有阶数无穷大的统计旋转轴 ∞，即 $f(\phi)$ 等于常数；具有沿分子轴向无穷小的统计平移 τ_∞，即 $\tau(z)$ 等于常数；分子沿其轴线在基面上的投影具有短程有序，因而函数 $W(\boldsymbol{r})$ 是第二类畸变的分布函数．由于任意方位角 ϕ 的分子出现的几率一样，函数 $W(\boldsymbol{r})$ 也与位矢 $\boldsymbol{r}$ 的方向无关，只与其绝对值 r 有关，因而 $W(\boldsymbol{r})$ 变成柱对称函数 $W(r)$．这样，向列型液晶结构的统计对称性可写作 $\infty\tau_\infty W(r)$．

(2) 胆甾型液晶态[图 13-20(b)]由许多单分子层组成，每一单分子层内的结构特征

与向列型一样，即分子平行排列，其重心无规分布，但其长轴在层片平面上。相邻两层间分子长轴的取向则依次规则地扭转一定角度，层层累加而形成螺旋面结构，分子的长轴方向在旋转 2π 角后复原。这两个取向相同的分子层之间的距离叫做胆甾型液晶的螺距，通常等于几百 nm. 一组分子层的对称性则可用阶数很高的垂直于层片的螺旋轴 s 描述。

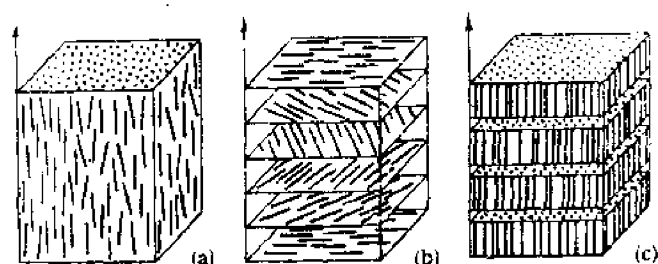


图 13-20 三类液晶结构示意图[2]. (a) 向列型；(b) 胆甾型；(c) 近晶型

(3) 近晶型液晶态[图 13-20(c)]中，分子的形状有利于它们反平行排列[见图 12-21(a)]，成为层状结构，相邻层之间的距离为 C，近晶型液晶又可细分成 A[图 13-21(b)]，B[图 13-21(f)]，C[图 13-21(c)，(d)，(e)]，D,E,F,G 和 H[图 13-21(g)]几种类型。

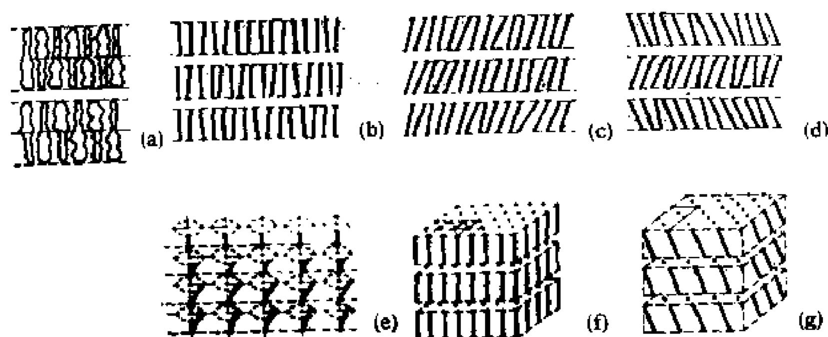


图 13-21 近晶型液晶中分子的堆垛[2]. (a) 近晶层内分子及平行排列；(b) A 型；(c) 均匀倾斜 C 型；(d) 交替反向倾斜C型；(e) 螺旋C型；(f) B 型；(g) H 型

在A型近晶型液晶中，层片内的分子大致互相平行，且分子轴垂直于层片面，其统计对称性可写作 $\infty c\tau(z)W(r)/2$. 其中∞表示分子可以相等的几率取任意方位角 ϕ，因而其第二类畸变分布函数 $W(r)$ 具有柱面对称性，仅依赖于位矢的值 r；c 表示层状堆垛的周期；$\tau(z)$ 函数仅在较小的 z 值范围内不为零，表示分子间的轴向位移很小；/2 表示垂直于分子轴的 2 次轴，它把反平行的分子互相变换。

在C型近晶型液晶中，分子轴不垂直于层面，而与之倾斜。既可以是所有的分子层均匀倾斜[图 13-21(c)]；也可以是各分子层交替地朝相反的方向倾斜，形成鱼骨状花样[图 13-21(d)]；还可以是从一层到另一层螺旋地改变倾斜方向[图 13-21(e)]，这种类型的液晶具有压电性与铁电性。如果倾角等于 90°，即每层内分子轴的方向在层片内，则螺旋C型近晶型液晶就变成了胆甾型液晶。

B 型近晶型液晶[图 13-21(f)]中分子的有序度较高，为长程有序，层内分子轴按六

角堆垛方式排列，具有第一类畸变.

图 13-21(g) 描述H型近晶型液晶的结构，分子轴相对于层面倾斜，这是它与B型的差别，而且分子轴构成正交网格.

近晶型液晶相还可具有更高的有序度，实际上已是三维晶体. 例如，D型近晶型液晶是空间群为 $Ia\bar{3}$ 的立方系晶体. E 型近晶型液晶是正交结构的晶体.

习　　题

1. 请绘出 $t3$, $t4$, $c3$ 和 $c4$ 这四个 G_1^3 群的径向投影图.
2. 逐个分析四方晶系的 G_3^3 群，从中选出 G_1^3 群.
3. 胶原蛋白的二级结构是由三条左旋肽链绞成的三股螺旋，每条肽链按右手螺旋的方式旋转 108° 并平移 2.86Å 后就变成另一条肽链[2]. 试指出胶原蛋白属何 G_1^3 群，并指出其沿链轴线方向的周期 t.
4. 烟草花叶病毒 (TMV) 外形呈棒状，长 3000Å，直径 170Å，芯部是直径为 40Å 的通道. 蛋白质占 95%，核糖核酸(RNA)占 5%，埋在蛋白质内. 蛋白质部分由 2140 个结构相同的亚基组成，每个亚基是分子量为 17420 的由 158 个氨基酸残基组成的肽链，这肽链折叠成粒状. 每 49 个亚基颗粒以螺旋的方式堆三圈，螺距是 23Å[2]. 试指出烟草花叶病毒的对称群及其沿螺旋轴方向的周期.
5. 说明图 13-8 所示平行和反平行 β-折叠片的对称群分别是 $p12_11$ 和 $p2_12_12$ 这两个 G_2^3 群，并指出各对称元素的位置.
6. 请辨认图 13-13 所示聚乙烯晶体的空间群，并指出各对称元素的位置.
   提示：用 §9-2 的方法. 聚乙烯晶体的空间群是 $Pnam$ (No.62).
7. 请计算 2 次轴与 3 次轴组合成 5 次轴时，这些轴之间的夹角，并进而验证 §13-5 所述二十面体点群中各轴间的夹角.
   提示：利用式(4-2)—(4-4).
8. (1) 试证明绕着沿$[1\tau 0]$方向的五次轴旋转 $2\pi/5$ 角后，面指数 (hkl) 的变换矩阵 Y 的表达式的确如式(13-2)所示.
   提示：利用 3-2-1 节所述关于操作变换的定理.
   (2) 求证式(13-3)所述关于 Y^* 的表达式.

参　考　文　献

[1] B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Symmetry of Crystals, Methods of Structural Crystallography, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.

[2] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin and V. L. Indenbom, Modern Crystallography II, Structure of Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.

[3] H. Brown, R. Bülow, J. Neubüser, H. Wondratschek and H. Zassenhaus, Crystallographic Group of 4-Dimensional Space, Wiley, New York, 1978.

[4] E. J. W. Whittaker, *Acta Cryst.*, **A39**(1983), 123; **A40**(1984), 58.

[5] A. Klug, F. H. C. Crick and H. W. Wyckoff, *Acta Cryst.*, 11(1958), 199.

[6] Б. К. Вайнштейн, *Кристаллография*, 4(1958), 842.

[7] 周公度，晶体结构测定，科学出版社，1982 年.

[8] R. C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, Melbourne, 1976.

[9] F. W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, John Wiley, 1971. 中译本：毕尔梅耶著，聚合物科学教程，科学出版社，1980 年.

[10] 中国科技大高分子物理教研室编著，高聚物的结构与性能，科学出版社，1981 年.

[11] 赵华山，姜胶东，吴大诚，谭敏部编，高分子物理学，纺织工业出版社，1982 年.

[12] 何曼君，陈维孝，董西侠编，高分子物理，复旦大学出版社，1982 年.

[13] 沈同，王镜岩，赵邦娣主编，生物化学(上册)，人民教育出版社，1980 年.

[14] T. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry, D-

Reidel Publ. Company, Dordrecht: Holland/Boston: USA, 1983.
[15] D. Shechtman, I. Blech, D.Gratias and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984),1951.
[16] Z. Zhang (张泽), H.Q. Ye (叶恒强) and K.H. Kuo (郭可信), *Phil. Mag.*, A**52**(1985),L49.
[17] L. Pauling, *Nature*, **317**(1985), 512; *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 365.
[18] D. S. Zhou (周大顾), H.Q. Ye (叶恒强), D.X. Li (李斗星) and K.H. Kuo (郭可信), *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988),2180.
[19] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.*, **10**(1974),266.
[20] A. L. Mackay, *Physica*, **114A**(1982),609.
[21] R. K. P. Zia and W.J. Dallas, *J. Phys., A: Math. Gen.*, **18**(1985),L341.
[22] V. Elser, *Phys. Rev.*, B**32**(1985),4892.
[23] V. Elser, *Acta Cryst.*, A**42**(1986),36.
[24] P. A. Bancel, P. A. Heiney, P.W. Stephens, A.I. Goldman and P.M. Horn, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985),2422.
[25] M. Cornier, K. Zhang, R. Portier and D. Gratias, *J. Phys. (Paris), Colloq.*, 47(1986), C3—447.
[26] K. N. Ishihara and P.H. Shingu,*J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**(1986),1795.
[27] Y. Shen, S.J. Poon, W. Dmow ski, T. Egami and G. J. Shiflet,*Phys. Rev. Lett.*,**58**(1987),1440.
[28] D. Zhao (赵东山), R. Wang (王仁卉), Y. Cheng (程亦凡) and Z. Wang (王洲光), *J. Phys. F: Met. Phys.*, **18**(1988),1893.
[29] Y. Cheng (程亦凡) and R. Wang (王仁卉), *Solid State Commun.*, **68**(1988),795.
[30] M. Dai (戴明星) and R. Wang (王仁卉), *Solid State Commun.*, **73** (1990), 77.
[31] Q. B. Yang (杨奇斌) and K.H. Kuo (郭可信), *Acta Cryst.*, A**43**(1987),787.
[32] Q. B. Yang (杨奇斌) and W.D. Wei (魏文铎), *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987),1020.
[33] T. Ishimasa, H.-U. Nissen and Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985),511.
[34] H. Chen (陈焕), D. X. Li (李斗星) and K.H. Kuo (郭可信), *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988),1645.
[35] K. H. Kuo (郭可信), Y.C. Feng (冯永昌) and H. Chen (陈焕), *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988),1740.
[36] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985),1461.
[37] K. K. Fung (冯国光) et al., *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986),2060.
[38] N. Wang (王宁), H. Chen (陈焕) and K.H. Kuo (郭可信), *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987),1010.
[39] W. Cao (曹巍), H. Q. Ye (叶恒强) and K.H. Kuo(郭可信), *Phys. stat sol.*, (a)**107**(1988),511.
[40] N. Wang (王宁), K. K. Fung (冯国光) and K.H. Kuo (郭可信),*Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988),2120
[41] R. Merlin, K. Bajema, F.-Y. Juang and P. K. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985), 1768.
[42] L. X. He (何伦雄), X.Z. Li (李兴中),Z. Zhang (张泽) and K. H. Kuo (郭可信),*Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988),1116.

附录1 点群对称操作

这里给出的是晶体中各种点群对称操作的符号、对称元素的取向、坐标为 (x, y, z) 的点经对称操作变换后的坐标 $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ 以及主动对称操作的矩阵 $\boldsymbol{W}$. 附表 1(a) 用于立方、四方、正交、单斜、三斜或菱面体坐标系，附表 1(b) 则用于六角坐标系. 每一栏的上半部列出的是纯旋转操作 n，每一栏的下半部则是与之相应的非纯旋转操作 $\bar{n}$. 把纯旋转操作 n 的变换后的坐标 $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ 和操作矩阵 $\boldsymbol{W}$ 反号，就分别得到相应的非纯旋转操作 $\bar{n}$ 的变换后的坐标和操作矩阵. 纯旋转的矩阵行列式值为+1，非纯旋转的矩阵行列式值为−1.

附表 1 (a) 用于立方、四方、正交、单斜、三斜或菱面体坐标系的点群对称操作矩阵和相应对称元素的取向

对称操作符号和对称元素取向	变换后的坐标 $\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}$	矩阵 $\boldsymbol{W}$	对称操作符号和对称元素取向	变换后的坐标 $\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}$	矩阵 $\boldsymbol{W}$	对称操作符号和对称元素取向	变换后的坐标 $\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}$	矩阵 $\boldsymbol{W}$	对称操作符号和对称元素取向	变换后的坐标 $\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}$	矩阵 $\boldsymbol{W}$
1	x,y,z	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	2 $0,0,z$ [001]	$\bar{x},\bar{y},z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	2 $0,y,0$ [010]	$\bar{x},y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2 $x,0,0$ [100]	$x,\bar{y},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
3^{+} x,x,x [111]	z,x,y	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	3^{+} $x,\bar{x},\bar{x}$ $[1\bar{1}\bar{1}]$	$\bar{z},\bar{x},y$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	3^{+} $\bar{x},x,\bar{x}$ $[\bar{1}1\bar{1}]$	$z,\bar{x},\bar{y}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	3^{+} $\bar{x},\bar{x},x$ $[\bar{1}\bar{1}1]$	$\bar{z},x,\bar{y}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\1&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$
3^{-} x,x,x [111]	y,z,x	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	3^{-} $x,\bar{x},\bar{x}$ $[1\bar{1}\bar{1}]$	$\bar{y},z,\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&1\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	3^{-} $\bar{x},x,\bar{x}$ $[\bar{1}1\bar{1}]$	$\bar{y},\bar{z},x$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\\1&0&0\end{pmatrix}$	3^{-} $\bar{x},\bar{x},x$ $[\bar{1}\bar{1}1]$	$y,\bar{z},\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$
			2 $x,x,0$ [110]	$y,x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2 $x,0,x$ [101]	$z,\bar{y},x$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&\bar{1}&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	2 $0,y,y$ [011]	$\bar{x},z,y$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$
			2 $x,\bar{x},0$ $[1\bar{1}0]$	$\bar{y},\bar{x},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2 $\bar{x},0,x$ $[\bar{1}01]$	$\bar{z},\bar{y},\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	2 $0,y,\bar{y}$ $[01\bar{1}]$	$\bar{x},\bar{z},\bar{y}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$
			4^{+} $0,0,z$ [001]	$\bar{y},x,z$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	4^{+} $0,y,0$ [010]	$z,y,\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	4^{+} $x,0,0$ [100]	$x,\bar{z},y$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&1&0\end{pmatrix}$
			4^{-} $0,0,z$ [001]	$y,\bar{x},z$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	4^{-} $0,y,0$ [010]	$\bar{z},y,x$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	4^{-} $x,0,0$ [100]	$x,z,\bar{y}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$
$\bar{1}$ $0,0,0$	$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	m $x,y,0$ [001]	$x,y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	m $x,0,z$ [010]	$x,\bar{y},z$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	m $0,y,z$ [100]	$\bar{x},y,z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
$\bar{3}^{+}$ x,x,x [111]	$\bar{z},\bar{x},\bar{y}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\bar{3}^{+}$ $x,\bar{x},\bar{x}$ $[1\bar{1}\bar{1}]$	$z,x,\bar{y}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\bar{3}^{+}$ $\bar{x},x,\bar{x}$ $[\bar{1}1\bar{1}]$	$\bar{z},x,y$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\bar{3}^{+}$ $\bar{x},\bar{x},x$ $[\bar{1}\bar{1}1]$	$z,\bar{x},y$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\\bar{1}&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$
$\bar{3}^{-}$ x,x,x [111]	$\bar{y},\bar{z},\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\bar{3}^{-}$ $x,\bar{x},\bar{x}$ $[1\bar{1}\bar{1}]$	$y,\bar{z},x$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&\bar{1}\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\bar{3}^{-}$ $\bar{x},x,\bar{x}$ $[\bar{1}1\bar{1}]$	$y,z,\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\bar{3}^{-}$ $\bar{x},\bar{x},x$ $[\bar{1}\bar{1}1]$	$\bar{y},z,x$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$
			m $x,\bar{x},z$ [110]	$\bar{y},\bar{x},z$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	m $\bar{x},y,x$ [101]	$\bar{z},y,\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&1&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	m $x,y,\bar{y}$ [011]	$x,\bar{z},\bar{y}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$
			m x,x,z $[1\bar{1}0]$	y,x,z	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	m x,y,x $[\bar{1}01]$	z,y,x	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	m x,y,y $[01\bar{1}]$	x,z,y	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$
			$\bar{4}^{+}$ $0,0,z$ [001]	$y,\bar{x},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\bar{4}^{+}$ $0,y,0$ [010]	$\bar{z},\bar{y},x$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&\bar{1}&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\bar{4}^{+}$ $x,0,0$ [100]	$\bar{x},z,\bar{y}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&1\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$
			$\bar{4}^{-}$ $0,0,z$ [001]	$\bar{y},x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\bar{4}^{-}$ $0,y,0$ [010]	$z,\bar{y},\bar{x}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\bar{4}^{-}$ $x,0,0$ [100]	$\bar{x},\bar{z},y$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&1&0\end{pmatrix}$

附表 1(b) 用于六角坐标系的点群对称操作矩阵和相应对称元素的取向

对称操作符号和对称元素取向	变换后的坐标 $\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}$	矩阵 W	对称操作符号和对称元素取向	变换后的坐标 $\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}$	矩阵 W	对称操作符号和对称元素取向	变换后的坐标 $\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}$	矩阵 W
1	x,y,z	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	3^+ $0,0,z$ [001]	$\bar{y},x-y,z$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	3^- $0,0,z$ [001]	$y-x,\bar{x},z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
2 $0,0,z$ [001]	$\bar{x},\bar{y},z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	6^+ $0,0,z$ [001]	$x-y,x,z$	$\begin{pmatrix}1&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	6^- $0,0,z$ [001]	$y,y-x,z$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
2 $x,x,0$ [110]	$y,x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2 $x,0,0$ [100]	$x-y,\bar{y},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&\bar{1}&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2 $0,y,0$ [010]	$\bar{x},y-x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\\bar{1}&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
2 $x,\bar{x},0$ [1$\bar{1}$0]	$\bar{y},\bar{x},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2 $x,2x,0$ [120]	$y-x,y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&1&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2 $2x,x,0$ [210]	$x,x-y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\1&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
$\bar{1}$ $0,0,0$	$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	3^+ $0,0,z$ [001]	$y,y-x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	3^- $0,0,z$ [001]	$x-y,x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
m $x,y,0$ [001]	$x,y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\bar{6}^+$ $0,0,z$ [001]	$y-x,\bar{x},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\bar{6}^-$ $0,0,z$ [001]	$\bar{y},x-y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
m $x,\bar{x},z$ [110]	$\bar{y},\bar{x},z$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	m $x,2x,z$ [100]	$y-x,y,z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&1&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	m $2x,x,z$ [010]	$x,x-y,z$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\1&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
m x,x,z [1$\bar{1}$0]	y,x,z	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	m $x,0,z$ [120]	$x-y,\bar{y},z$	$\begin{pmatrix}1&\bar{1}&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	m $0,y,z$ [210]	$\bar{x},y-x,z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\\bar{1}&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$

附录 2　32 个晶体学点群的对称操作

附表 2 依次列出 32 个晶体学点群的 Hermann-Mauguin 简略符号，Hermann-Mauguin 完全符号，Schoenflies 符号，按共轭类分组的对称操作和一组生成对称操作。

附表 2　32 个晶体学点群的 Hermann-Mauguin 简略符号

晶系	点群符号			对称操作	生成对称操作
	HM 简略	HM 完全	Schoenflies		
三斜	1	1	C_1	1	1
	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$C_i = S_2$	1,$\bar{1}$	$\bar{1}$
单斜	2	2	C_2	1,2[001]	2[001]
	m	m	$C_{1h} = C_s$	1,m[001]	m[001]
	$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	C_{2h}	1,2[001],$\bar{1}$,m[001]	2[001],$\bar{1}$
正交	222	222	$D_2 = V$	1,2[001],2[100],2[010]	2[100],2[010]
	$mm2$	$mm2$	C_{2v}	1,2[001],m[100],m[010]	m[100],m[010]
	mmm	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$D_{2h} = V_h$	1,2[001],2[100],2[010],$\bar{1}$,m[001],m[100],m[010]	2[100],2[010],$\bar{1}$
四方	4	4	C_4	1,4^+[001],4^-[001],2[001]	4[001]
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4	1,$\bar{4}^+$[001],$\bar{4}^-$[001],2[001]	$\bar{4}$[001]
	$4/m$	$\frac{4}{m}$	C_{4h}	1,4^+[001],4^-[001],2[001],$\bar{1}$,$\bar{4}^+$[001],$\bar{4}^-$[001],m[001]	4[001],$\bar{1}$
	422	422	D_4	1,2 个 4[001],2[001],2 个 2⟨100⟩,2 个 2⟨110⟩	4[001],2[100]
	$4mm$	$4mm$	C_{4v}	1,2 个 4[001],2[001],2 个 m⟨100⟩,2 个 m⟨110⟩	4[001],m[100]
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$D_{2d}(V_d)$	1,2 个 $\bar{4}$[001],2[001],2 个 2⟨100⟩,2 个 m⟨110⟩	$\bar{4}$[001],2[100]
	$4/mmm$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{4h}	1,2 个 4[001],2[001],2 个 2⟨100⟩,2 个 2⟨110⟩ $\bar{1}$,2 个 $\bar{4}$[001],m[001],2 个 m⟨100⟩,2 个 m⟨110⟩	4[001],2[100],$\bar{1}$

附表 2(续)

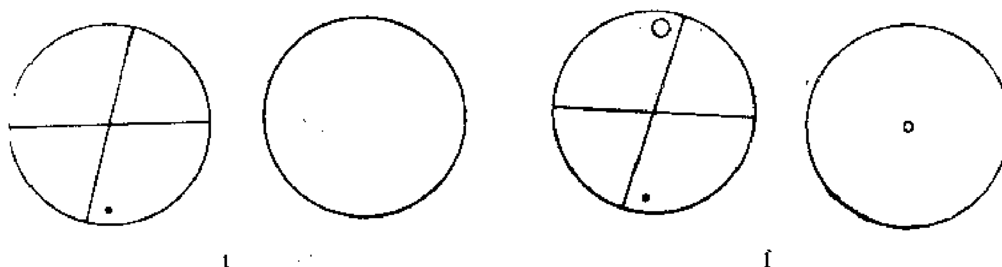
晶系	点群符号			对称操作	生成对称操作
	HM 简略	HM 完全	Schoenflies		
三角	3	3	C_3	1,3^+[001],3^-[001]	3[001]
	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$S_6=C_{3i}$	1,3^+[001],3^-[001],$\bar{1}$,$\bar{3}^+$[001],$\bar{3}^-$[001]	$\bar{3}$[001]
	32	32	D_3	1,2 个 3[001],3 个 2<100>	3[001],2[100]
	3m	3m	C_{3v}	1,2 个 3[001],3 个 m<100>	3[001],m[100]
	$\bar{3}m$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	D_{3d}	1,2 个 3[001],3 个 2<100>,$\bar{1}$,2 个 $\bar{3}$[001],3 个 m<100>	$\bar{3}$[001],m[100]
六角	6	6	C_6	1,6^+[001],6^-[001],3^+[001],3^-[001],2[001]	6[001]
	$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}	1,$\bar{6}^+$[001],$\bar{6}^-$[001],3^+[001],3^-[001],m[001]	$\bar{6}$[001]
	6/m	$\frac{6}{m}$	C_{6h}	1,6^+[001],6^-[001],3^+[001],3^-[001],2[001] $\bar{1}$,$\bar{6}^+$[001],$\bar{6}^-$[001],$\bar{3}^+$[001],$\bar{3}^-$[001],m[001]	6[001],m[001]
	622	622	D_6	1,2 个 6[001],2 个 3[001],2[001],3 个 2<100>,3 个 2<210>	6[001],2[010]
	6mm	6mm	C_{6v}	1,2 个 6[001],2 个 3[001],2[001],3 个 m<100>,3 个 m<210>	6[001],m[010]
	$\bar{6}m$2	$\bar{6}m$2	D_{3h}	1,2 个 $\bar{6}$[001],2 个 3[001] m[001],3 个 m<100>,3 个 2<210>	$\bar{6}$[001],m[100]
	6/mmm	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{6h}	1,2 个 6[001],2 个 3[001],2[001],3 个 2<100>,3 个 2<210> $\bar{1}$,2 个 $\bar{6}$[001],2 个 $\bar{3}$[001], m[001],3m<100>,3 个 m<210>	6[001],2[120],$\bar{1}$
立方	23	23	T	1,4 个 3^+<111>,4 个 3^-<111>,3 个 2<100>	2[100],3[111]
	$m\bar{3}$	$\frac{2}{m}\bar{3}$	T_h	1,4 个 3^+<111>,4 个 3^-<111>,3 个 2<100>,$\bar{1}$,4 个 $\bar{3}^+$<111>, 4 个 $\bar{3}^-$<111>,3个 m<100>	2[100]3[111],$\bar{1}$
	432	432	O	1,8 个 3<111>,3 个 2<100>,6 个 2<110>,6 个 4<100>	4[100],3[111]
	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	T_d	1,8 个 3<111>,3 个 2<100>,6 个 m<110>,6 个 $\bar{4}$<100>	$\bar{4}$[100],3[111]
	$m3m$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	O_h	1,8 个 3<111>,3 个 2<100>,6 个 2<110>,6 个 4<100>, $\bar{1}$,8 个 $\bar{3}$<111>,3 个 m<100>,6 个 m<110>,6 个 $\bar{4}$<100>	4[100],3[111],$\bar{1}$

附录3　32个晶体学点群的极赤投影图

本附录给出32个晶体学点群的极赤投影图. 左边是一般等效点配置图，显示一般晶形或一般点形，详见本书正文§4-8；右边给出对称元素的配置.

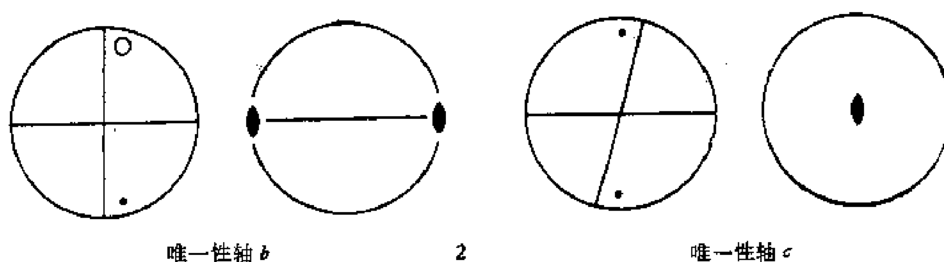
极赤投影是形象描绘对称操作对分子与晶体的效应的好方法之一，它的投影规则如下：围绕晶体作一个单位球. 晶体中的某一方向可用由球心(晶体所在处)作的平行于该方向的直线与球面的交点表示. 球面上的点则投影到 xy 平面上来，从而用平面上的点描述晶体中的方向. 设 $+z$ 轴与单位球面的交点为北极，$-z$ 轴与单位球面的交点为南极. 作 $+z$ 半球面上的某一点与南极的连线，此线与 xy 平面的交点就是 $+z$ 半球面上该点的极赤投影点，本附录中用一黑点(•)标记. $-z$ 半球面上的点则用北极投影，用小圆圈(○)标记.

三斜晶系

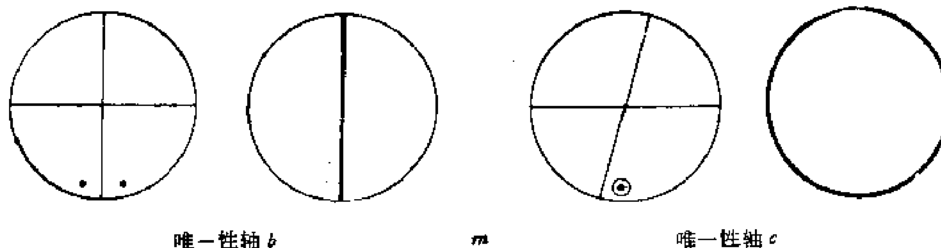


1　　　　$\bar{1}$

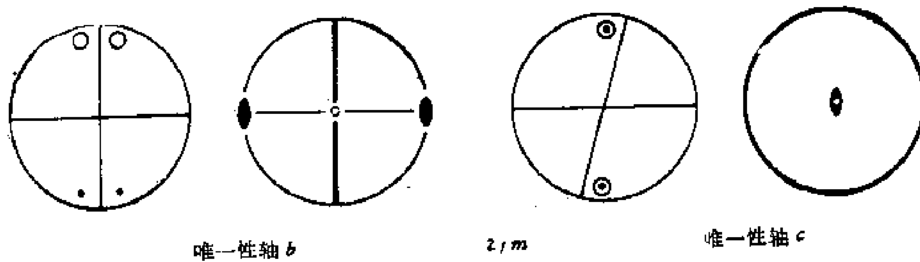
单斜晶系



唯一性轴 b　　　　2　　　　唯一性轴 c

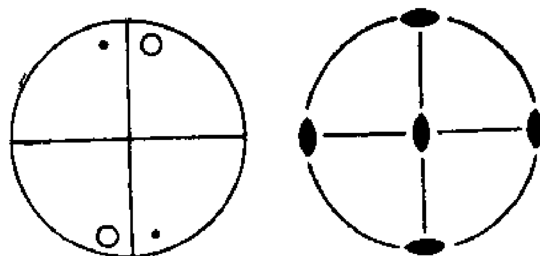


唯一性轴 b　　　　m　　　　唯一性轴 c

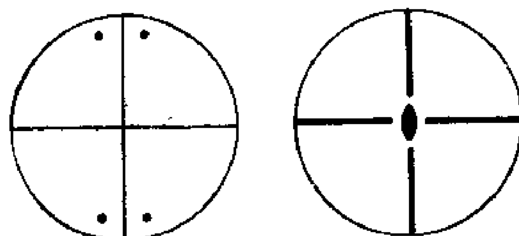


唯一性轴 b　　$2/m$　　唯一性轴 c

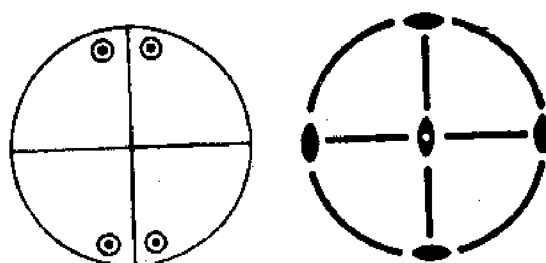
正交晶系



222

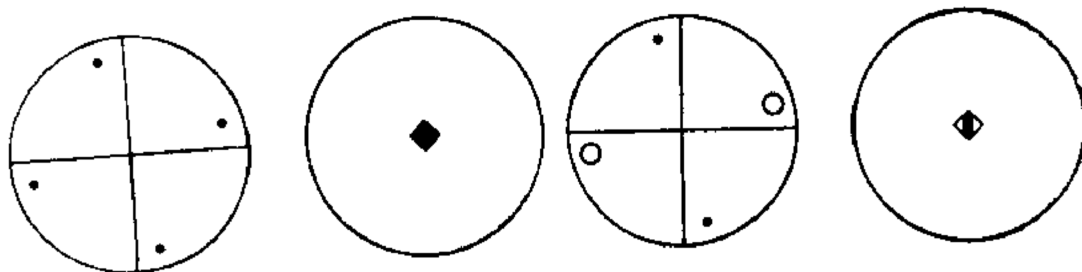


$mm2$

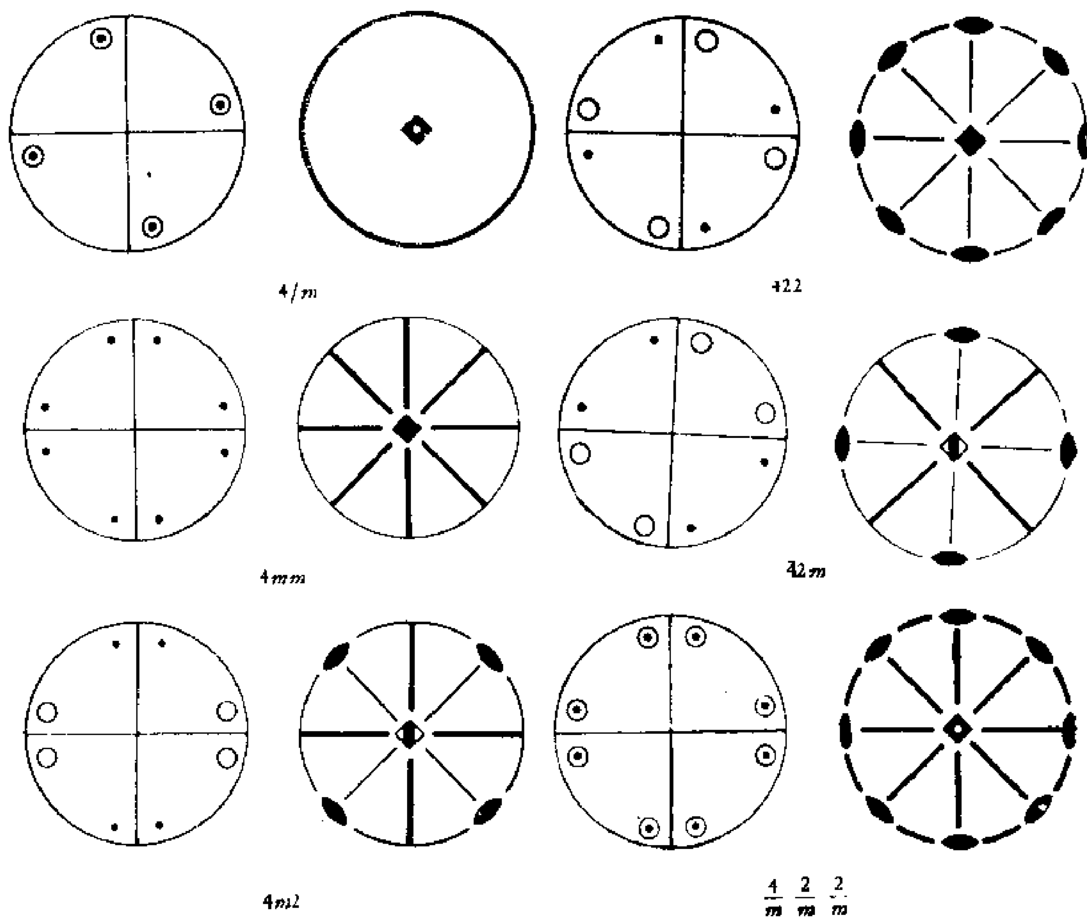


$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$

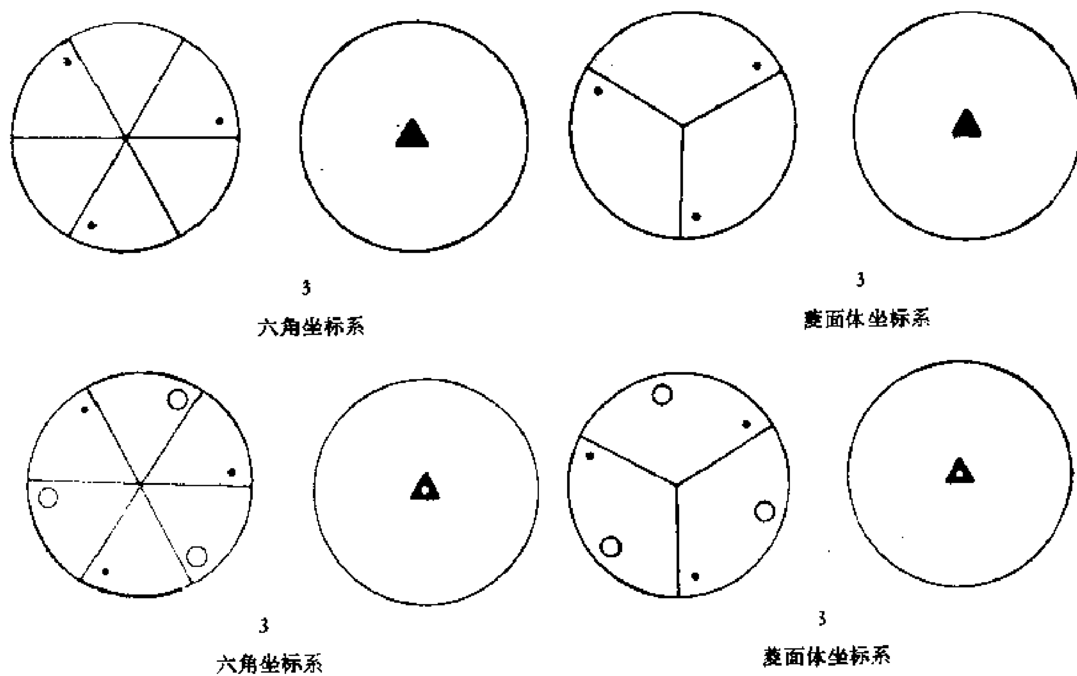
四方晶系

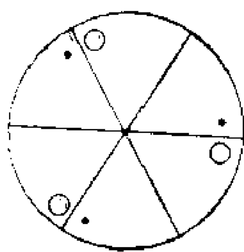
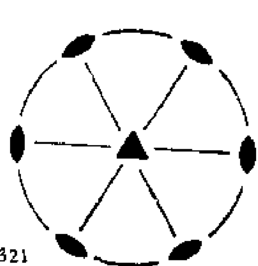


4　　$\bar{4}$



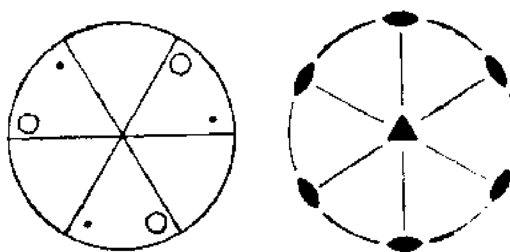
三角晶系



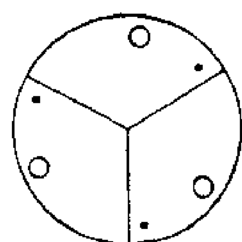
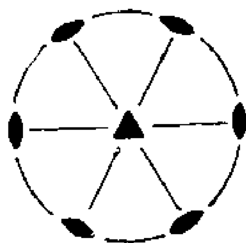
321

六角坐标系



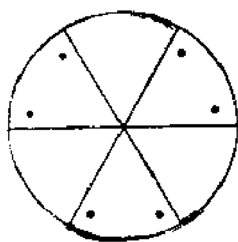
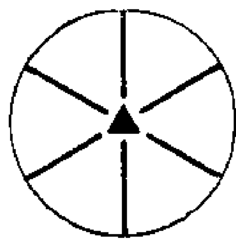
312

六角坐标系

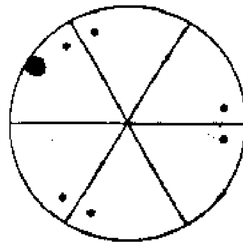
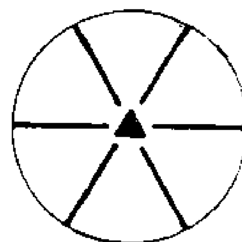
32

菱面体坐标系

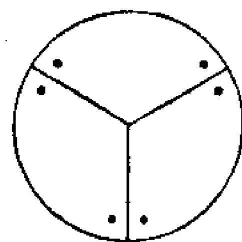
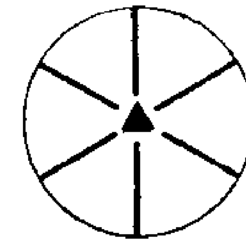
$3m1$

六角坐标系

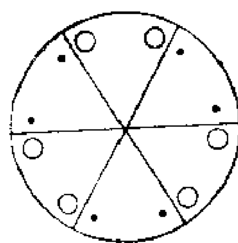
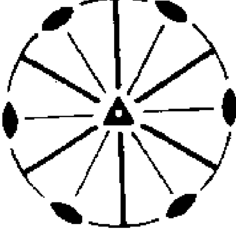
$31m$

六角坐标系

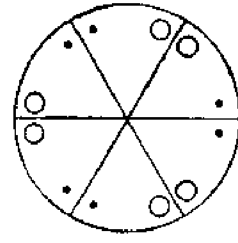
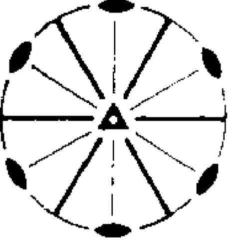
$3m$

菱面体坐标系

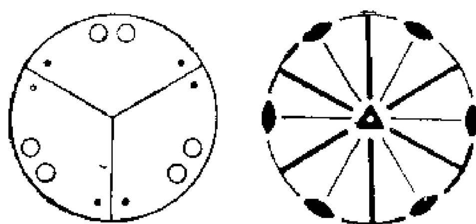
$3\frac{2}{m}1$

六角坐标系

$31\frac{2}{m}$

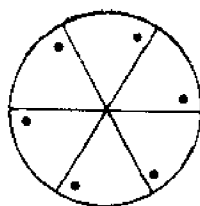
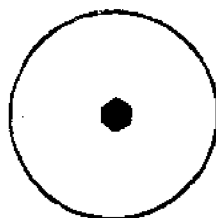
六角坐标系



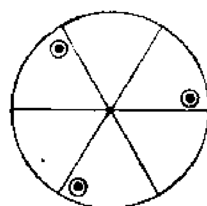
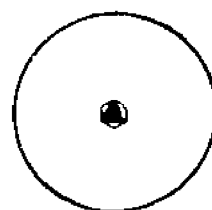
$\bar{3}\ \frac{2}{m}$

菱面体坐标系

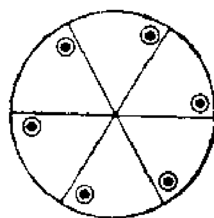
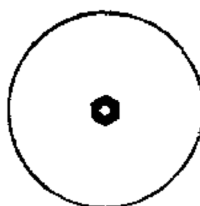
六角晶系

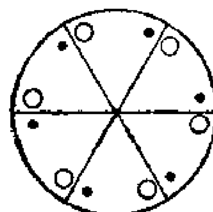
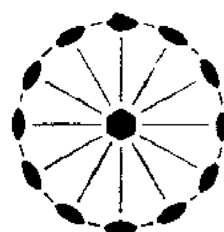
6

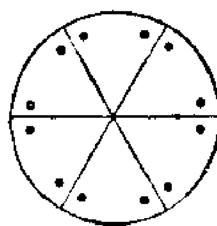
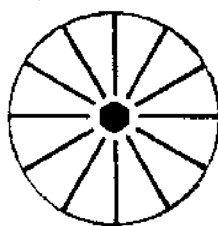
$\bar{6}$

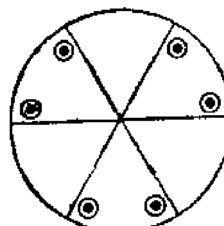
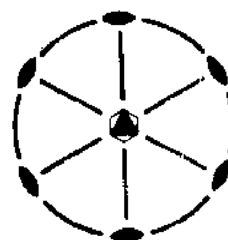
$6/m$

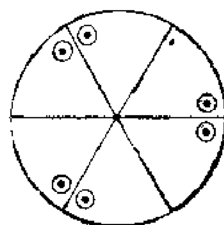
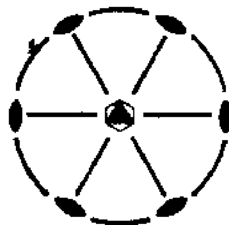
622

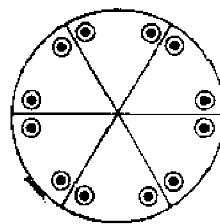
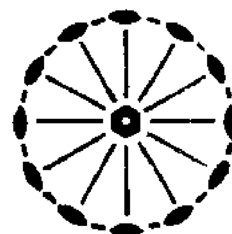
$6mm$

$\bar{6}m2$

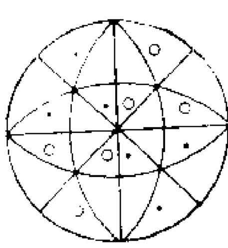
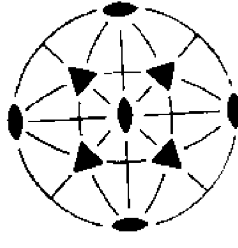



$\bar{6}2m$

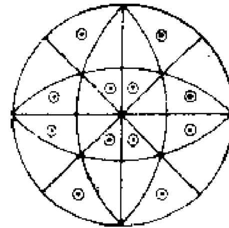
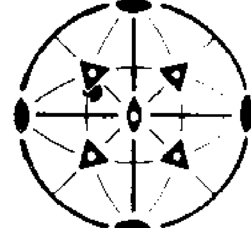



$\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$

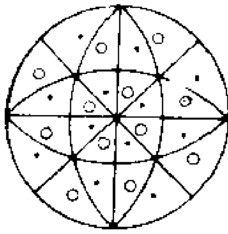
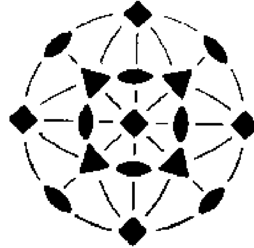
立方晶系

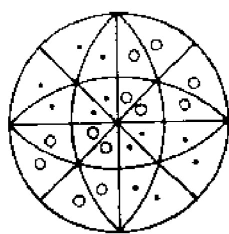
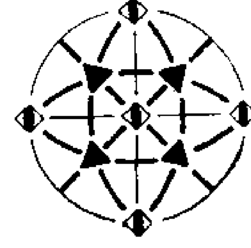
23

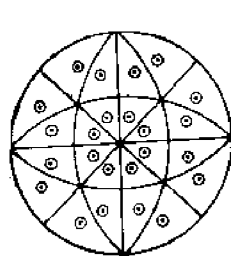
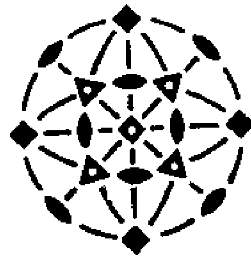
$\frac{2}{m}\bar{3}$

432

$\bar{4}3m$

$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$

附录 4 晶体学点群的乘法表

点群 432(O) 和点群 622(D_6) 的乘法表分别载于附表 4(a) 与 4(b). 方括号内的指数表示旋转轴的方向. 附表 4(b) 中的点阵方向指数采用六角坐标系三指数, 例如 [120] 表示沿 $\boldsymbol{a}+2\boldsymbol{b}$ 方向,这里 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 两基矢互成 120°. 乘法表的使用方法是: 为求得对称操作 $\boldsymbol{W}_1$ 与 $\boldsymbol{W}_2$ 的乘积 $\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{W}_2$, 先在表的左栏找到 $\boldsymbol{W}_1$, 再在表的上列(第一横行)找到 $\boldsymbol{W}_2$, 与 $\boldsymbol{W}_1$ 同列(横行)且与 $\boldsymbol{W}_2$ 同栏的操作就是乘积 $\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{W}_2$. 注意, 乘积 $\boldsymbol{W}_1\boldsymbol{W}_2$ 表示对坐标 (x, y, z) 先施以操作 $\boldsymbol{W}_2$, 再施以操作 $\boldsymbol{W}_1$. 例如, 为求($4^-[100]$)($4^-[010]$),先在附表 4(a) 左栏第五列找到 $4^-[100]$, 再在上列第六栏找到 $4^-[010]$, 第五列与第六栏交叉处的 $3^+[\bar{1}\bar{1}1]$ 就是两者的乘积:

$$(4^-[100])(4^-[010]) = 3^+[\bar{1}\bar{1}1].$$

由附录 4 所载点群 432 与点群 622 的乘法表可求得晶体中任意两个点对称操作 (包括非纯旋转操作)的乘积, 详见本书正文 § 4-6.

附表 4(b) 点群 622(D_4) 的乘法表

1	$6^+[001]$	$3^+[001]$	$2[001]$	$3^-[001]$	$6^-[001]$	$2[120]$	$2[210]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[100]$	$2[010]$	$2[110]$
$6^+[001]$	$3[001]$	$2[001]$	$3^-[001]$	$6^-[001]$	1	$2[010]$	$2[110]$	$2[100]$	$2[210]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[120]$
$3^+[001]$	$2[001]$	$3^-[001]$	$6^-[001]$	1	$6^+[001]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[120]$	$2[210]$	$2[110]$	$2[100]$	$2[010]$
$2[001]$	$3^-[001]$	$6^-[001]$	1	$6^+[001]$	$3^+[001]$	$2[100]$	$2[010]$	$2[110]$	$2[120]$	$2[210]$	$2[1\bar{1}0]$
$3^-[001]$	$6^-[001]$	1	$6^+[001]$	$3^+[001]$	$2[001]$	$2[210]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[120]$	$2[010]$	$2[110]$	$2[100]$
$6^-[001]$	1	$6^+[001]$	$3^+[001]$	$2[001]$	$3^-[001]$	$2[110]$	$2[100]$	$2[010]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[120]$	$2[210]$
$2[120]$	$2[110]$	$2[210]$	$2[100]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[010]$	1	$3^+[001]$	$3^-[001]$	$2[001]$	$6^-[001]$	$6^+[001]$
$2[210]$	$2[100]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[010]$	$2[120]$	$2[110]$	$3^-[001]$	1	$3^+[001]$	$6^+[001]$	$2[001]$	$6^-[001]$
$2[110]$	$2[010]$	$2[120]$	$2[110]$	$2[210]$	$2[100]$	$3^+[001]$	$3^-[001]$	1	$6^-[001]$	$6^+[001]$	$2[001]$
$2[100]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[010]$	$2[120]$	$2[110]$	$2[210]$	$2[001]$	$6^-[001]$	$6^+[001]$	1	$3^+[001]$	$3^-[001]$
$2[010]$	$2[120]$	$2[110]$	$2[210]$	$2[100]$	$2[1\bar{1}0]$	$6^+[001]$	$2[001]$	$6^-[001]$	$3^-[001]$	1	$3^+[001]$
$2[110]$	$2[210]$	$2[100]$	$2[1\bar{1}0]$	$2[010]$	$2[120]$	$6^-[001]$	$6^+[001]$	$2[001]$	$3^+[001]$	$3^-[001]$	1

1	$2[100]$	$2[010]$	$2[001]$	$4^-[100]$	$4^-[010]$	$4^-[001]$	$4^+[100]$	$4^+[010]$	$4^+[001]$	$3^-[111]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$
$2[100]$	1	$2[001]$	$2[010]$	$4^+[100]$	$2[\bar{1}01]$	$2[110]$	$4^-[100]$	$2[101]$	$2[\bar{1}10]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[111]$
$2[010]$	$2[001]$	1	$2[100]$	$2[011]$	$4^+[010]$	$2[\bar{1}10]$	$2[0\bar{1}1]$	$4^-[010]$	$2[110]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$
$2[001]$	$2[010]$	$2[100]$	1	$2[0\bar{1}1]$	$2[101]$	$4^+[001]$	$2[011]$	$2[\bar{1}01]$	$4^-[001]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$
$4^-[100]$	$4^+[100]$	$2[0\bar{1}1]$	$2[011]$	$2[100]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[111]$	1	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[110]$	$4^-[001]$
$4^-[010]$	$2[101]$	$4^+[010]$	$2[\bar{1}01]$	$3^-[111]$	$2[010]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	1	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$2[011]$	$4^+[100]$
$4^-[001]$	$2[\bar{1}10]$	$2[110]$	$4^+[001]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[111]$	$2[001]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	1	$2[101]$	$2[\bar{1}01]$
$4^+[100]$	$4^-[100]$	$2[011]$	$2[0\bar{1}1]$	1	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$2[100]$	$3^+[111]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$4^-[001]$	$2[110]$
$4^+[010]$	$2[\bar{1}01]$	$4^-[010]$	$2[101]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	1	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$2[010]$	$3^+[111]$	$4^-[100]$	$2[0\bar{1}1]$
$4^+[001]$	$2[110]$	$2[\bar{1}10]$	$4^-[001]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	1	$3^+[111]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[001]$	$4^-[010]$	$4^+[010]$
$3^-[111]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[101]$	$2[110]$	$2[011]$	$4^-[010]$	$4^-[001]$	$4^-[100]$	$3^+[111]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$
$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[111]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$4^+[010]$	$4^-[001]$	$2[0\bar{1}1]$	$2[\bar{1}01]$	$2[110]$	$4^+[100]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$
$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[111]$	$2[\bar{1}01]$	$4^+[001]$	$4^-[100]$	$4^+[010]$	$2[\bar{1}10]$	$2[011]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$
$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[111]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$4^-[010]$	$2[\bar{1}10]$	$4^+[100]$	$2[101]$	$4^+[001]$	$2[0\bar{1}1]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[111]$
$3^+[111]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$4^+[001]$	$4^+[100]$	$4^+[010]$	$2[110]$	$2[011]$	$2[101]$	1	$2[010]$
$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[111]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[110]$	$2[0\bar{1}1]$	$4^-[010]$	$4^+[001]$	$4^-[100]$	$2[\bar{1}01]$	$2[010]$	1
$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[111]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$4^-[001]$	$2[011]$	$2[\bar{1}01]$	$2[\bar{1}10]$	$4^+[100]$	$4^-[010]$	$2[001]$	$2[100]$
$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[111]$	$2[\bar{1}10]$	$4^-[100]$	$2[101]$	$4^-[001]$	$2[0\bar{1}1]$	$4^+[010]$	$2[100]$	$2[001]$
$2[110]$	$4^+[001]$	$4^-[001]$	$2[\bar{1}10]$	$3^+[111]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$2[010]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[111]$	$2[100]$	$4^+[010]$	$4^-[010]$
$2[\bar{1}10]$	$4^-[001]$	$4^+[001]$	$2[110]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[100]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$2[010]$	$2[\bar{1}01]$	$2[101]$
$2[101]$	$4^-[010]$	$2[\bar{1}01]$	$4^+[010]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$2[100]$	$3^+[111]$	$3^-[111]$	$2[001]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$4^+[100]$	$2[011]$
$2[011]$	$2[0\bar{1}1]$	$4^+[100]$	$4^-[100]$	$2[001]$	$3^+[111]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[010]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[111]$	$4^+[001]$	$2[\bar{1}10]$
$2[\bar{1}01]$	$4^+[010]$	$2[101]$	$4^-[010]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$2[001]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[100]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$2[0\bar{1}1]$	$4^-[100]$
$2[0\bar{1}1]$	$2[011]$	$4^-[100]$	$4^+[100]$	$2[010]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$2[001]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$2[\bar{1}10]$	$4^+[001]$

的 乘 法 表

$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[111]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$2\ [110]$	$2\ [\bar{1}10]$	$2\ [101]$	$2\ [011]$	$2\ [\bar{1}01]$	$2\ [0\bar{1}1]$
$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[111]$	$4^-[001]$	$4^+[001]$	$4^+[010]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$4^-[010]$	$2\ [011]$
$3^-[111]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[111]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$4^+[001]$	$4^-[001]$	$2\ [\bar{1}01]$	$4^-[100]$	$2\ [101]$	$4^+[100]$
$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[111]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[111]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$2\ [\bar{1}10]$	$2\ [110]$	$4^-[010]$	$4^+[100]$	$4^+[010]$	$4^-[100]$
$2\ [\bar{1}10]$	$4^+[001]$	$4^+[010]$	$2\ [\bar{1}01]$	$4^-[010]$	$2\ [101]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[111]$	$2\ [010]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$2\ [001]$
$4^-[100]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$4^+[001]$	$2\ [110]$	$2\ [\bar{1}10]$	$4^-[001]$	$3^+[111]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$2\ [001]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$2\ [100]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$
$4^+[010]$	$4^-[010]$	$4^+[100]$	$4^-[100]$	$2\ [011]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$2\ [100]$	$2\ [010]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[111]$	$3\ [1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$
$4^+[001]$	$2\ [\bar{1}10]$	$2\ [101]$	$4^-[010]$	$2\ [\bar{1}01]$	$4^+[010]$	$3^-[111]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$2\ [001]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$2\ [010]$
$2\ [011]$	$4^+[100]$	$2\ [110]$	$4^+[001]$	$4^-[001]$	$2\ [\bar{1}10]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$2\ [100]$	$3^-[111]$	$2\ [001]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$
$2\ [\bar{1}01]$	$2\ [101]$	$2\ [011]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$4^+[100]$	$4^-[100]$	$2\ [010]$	$2\ [100]$	$3^-[111]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$
$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	1	$2\ [100]$	$2\ [010]$	$2\ [001]$	$4^+[100]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$4^+[001]$	$4^+[010]$	$2\ [\bar{1}10]$	$2\ [\bar{1}01]$
$3^+[111]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$2\ [100]$	1	$2\ [001]$	$2\ [010]$	$4^-[100]$	$2[011]$	$2\ [\bar{1}10]$	$2\ [101]$	$4^+[001]$	$4^-[010]$
$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[111]$	$2\ [010]$	$2\ [001]$	1	$2\ [100]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$4^+[100]$	$2\ [110]$	$4^-[010]$	$4^-[001]$	$2\ [101]$
$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$2\ [001]$	$2\ [010]$	$2\ [100]$	1	$2\ [011]$	$4^-[100]$	$4^-[001]$	$2\ [\bar{1}01]$	$2\ [110]$	$4^+[010]$
$2\ [001]$	$2\ [100]$	$3^-[111]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$4^-[010]$	$2\ [\bar{1}01]$	$4^-[100]$	$4^-[001]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$2\ [\bar{1}10]$
$2\ [100]$	$2\ [001]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[111]$	$4^+[010]$	$2\ [101]$	$2\ [011]$	$2\ [\bar{1}10]$	$4^+[100]$	$4^-[001]$
1	$2\ [010]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[111]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$2\ [101]$	$4^+[010]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$4^+[001]$	$4^-[100]$	$2\ [110]$
$2\ [010]$	1	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[111]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$2\ [\bar{1}01]$	$4^-[010]$	$4^+[100]$	$2\ [110]$	$2\ [011]$	$4^+[001]$
$2\ [101]$	$2\ [\bar{1}01]$	$4^-[100]$	$4^+[100]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$2\ [011]$	1	$2\ [001]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$
$4^-[010]$	$4^+[010]$	$2\ [0\bar{1}1]$	$2\ [011]$	$4^-[100]$	$4^+[100]$	$2\ [001]$	1	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^-[111]$	$3^+[111]$
$2\ [0\bar{1}1]$	$4^-[100]$	$4^-[001]$	$2\ [\bar{1}10]$	$2\ [110]$	$4^+[001]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	1	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$2\ [010]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$
$4^-[001]$	$2\ [110]$	$4^-[010]$	$2\ [101]$	$4^+[010]$	$2\ [\bar{1}01]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^-[\bar{1}\bar{1}1]$	$3^+[\bar{1}\bar{1}1]$	1	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$2\ [100]$
$4^+[100]$	$2\ [011]$	$2\ [\bar{1}10]$	$4^-[001]$	$4^+[001]$	$2\ [110]$	$3^+[\bar{1}1\bar{1}]$	$3^+[111]$	$2\ [010]$	$3^-[\bar{1}1\bar{1}]$	1	$3^-[111]$
$2\ [110]$	$4^-[001]$	$2\ [\bar{1}01]$	$4^+[010]$	$2\ [101]$	$4^-[010]$	$3^-[1\bar{1}\bar{1}]$	$3^-[111]$	$3^+[1\bar{1}\bar{1}]$	$2\ [100]$	$3^+[111]$	1

附录 5　晶体学点群的母子群关系

若从某点群除去某些对称操作后剩下一个对称性较低的点群，则后者是前者的子群．除对称性最低的点群 1(C_1) 外，任何点群都至少有一个阶数较低的子群．相应地，若往某点群加上若干对称操作后得到对称性较高的点群，则后者是前者的母群．除对称性最高的两个点群 $6/mmm$ 与 $m\bar{3}m$ 外，每个点群都至少有一个阶数高些的母群．

本附录给出 32 个晶体学点群的子群与母群，材料取自 1952 年出版的国际X射线晶体学表第 I 卷第 35—37 页．附表 5(a) 列出了三斜、单斜、正交和四方晶系的点群的子群．点群列在左起第二栏，与其中每一点群对应的子群则列于同一列(横行)上．附表 5(b) 则以同样的方式给出三角、六角和立方晶系的点群的具有 1，2 与 4 次对称性(即属于三斜、单斜、正交、四方晶系)的子群．为求得它们的其余子群，即属于三角、六角与立方晶系者，需用附表 5(c)．附表 5(a) 最左栏和附表 (b) 最右栏还给出了每一点群的具有较低对称性的子群(即真子群和点群 1)的总数，供核对用．

用同一表还可求得某给定点群的母群．为求三角、六角与立方晶系的点群的母群，需在附表 5(c) 第二列中找出该点群的符号，它的母群列在同一栏中，最顶上一列则为该点群的母群的总数．为求三斜、单斜、正交与四方晶系的点群的母群，需用附表 5(a) 与 (b)．

举　　例

1．找出点群 $4mm$ 的子群．

答：1，2，m，$mm2$，4 共五种．

2．找出点群 $\bar{6}m2$ 的子群．

答：1，2，m，$mm2$，3，32，$3m$，$\bar{6}$ 共 8 种．

3．找出点群 $mm2$ 的母群．

答：mmm，$4mm$，$\bar{4}2m$，$4/mmm$，$6mm$，$\bar{6}m2$，$6/mmm$，$m\bar{3}$，$\bar{4}3m$，$m\bar{3}m$ 共 10 种．

4．找出点群 32 的母群．

答：$\bar{3}m$，622，$\bar{6}m2$，$6/mmm$，432，$m\bar{3}m$ 共 6 种．

附表5(b)

	1	3	2	3	2	5	6	4	10	11	8	17	24	10	31	母群总数	子群总数
	4/mmm	$\bar{4}2m$	4mm	422	4/m	$\bar{4}$	4	mmm	mm2	222	2/m	m	2	$\bar{1}$	1	子群/点数	
	4/mmm	$\bar{4}2m$	4mm	422	4/m	$\bar{4}$	4	mmm	mm2	222	2/m	m	2	$\bar{1}$	1	$m\bar{3}m$	24
		$\bar{4}2m$				$\bar{4}$			mm2	222		m	2		1	$\bar{4}3m$	10
				422			4			222			2		1	432	8
								mmm	mm2	222	2/m	m	2	$\bar{1}$	1	$m\bar{3}$	11
										222			2		1	23	4
								mmm	mm2	222	2/m	m	2	$\bar{1}$	1	6/mmm	19
									mm2			m	2		1	$\bar{6}m2$	8
									mm2			m	2		1	6mm	7
										222			2		1	622	6
											2/m	m	2	$\bar{1}$	1	6/m	9
												m			1	$\bar{6}$	3
													2		1	6	3
											2/m	m	2	$\bar{1}$	1	$\bar{3}m$	9
												m			1	3m	3
													2		1	32	3
														$\bar{1}$	1	$\bar{3}$	3
															1	3	1

附表5(a)

子群总数	点群/子群	1	$\bar{1}$	2	m	2/m	222	mm2	mmm	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}2m$	4/mmm
0	1															
1	$\bar{1}$	1														
1	2	1														
1	m	1														
4	2/m	1	$\bar{1}$	2	m											
2	222	1		2												
3	mm2	1		2	m											
7	mmm	1	$\bar{1}$	2	m	2/m	222	mm2								
2	4	1		2												
2	$\bar{4}$	1		2												
7	4/m	1	$\bar{1}$	2	m	2/m				4	$\bar{4}$					
4	422	1		2			222			4						
5	4mm	1		2	m			mm2		4						
6	$\bar{4}2m$	1		2	m		222	mm2			$\bar{4}$					
14	4/mmm	1	$\bar{1}$	2	m	2/m	222	mm2	mmm	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}2m$	

附表5(c)

母群 总数	16	5	6	6	2	4	3	1	1	1	1	0	4	1	1	1	0
子群 点数	3	$\bar{3}$	32	$3m$	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$\bar{6}m2$	$6/mmm$	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
$m\bar{3}m$	3	$\bar{3}$	32	$3m$	$\bar{3}m$								23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	
$\bar{4}3m$	3			$3m$									23				
432	3		32										23				
$m\bar{3}$	3	$\bar{3}$											23				
23	3																
$6/mmm$	3	$\bar{3}$	32	$3m$	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$\bar{6}m2$						
$\bar{6}m2$	3		32	$3m$			$\bar{6}$										
$6mm$	3			$3m$		6											
622	3		32			6											
$6/m$	3	$\bar{3}$				6	$\bar{6}$										
$\bar{6}$	3																
6	3																
$\bar{3}m$	3	$\bar{3}$	32	$3m$													
$3m$	3																
32	3																
$\bar{3}$	3																
3																	

附录6　32个晶类中平衡物理性能的矩阵

若以应力(二秩)张量 $\boldsymbol{\sigma}$ 的6个独立分量 $\sigma_1=\sigma_{11},\sigma_2=\sigma_{22},\sigma_3=\sigma_{33},\sigma_4=\sigma_{23}=\sigma_{32},\sigma_5=\sigma_{31}=\sigma_{13},\sigma_6=\sigma_{12}=\sigma_{21}$，电场强度矢量的3个分量 E_1,E_2,E_3 以及温度的改变 ΔT 为自变量,以应变(二秩)张量 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的6个独立分量 $\varepsilon_1=\varepsilon_{11},\varepsilon_2=\varepsilon_{22},\varepsilon_3=\varepsilon_{33},\varepsilon_4=2\varepsilon_{23}=2\varepsilon_{32},\varepsilon_5=2\varepsilon_{31}=2\varepsilon_{13},\varepsilon_6=2\varepsilon_{12}=2\varepsilon_{21}$，电位移矢量的三个分量 D_1,D_2,D_3 和熵增 ΔS 为函数，则两者具有下列线性关系:

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= s_{11}\sigma_1+s_{12}\sigma_2+s_{13}\sigma_3+s_{14}\sigma_4+s_{15}\sigma_5+s_{16}\sigma_6\\
&\quad +d_{11}E_1+d_{21}E_2+d_{31}E_3+\alpha_1\Delta T\\
\varepsilon_2 &= s_{21}\sigma_1+s_{22}\sigma_2+s_{23}\sigma_3+s_{24}\sigma_4+s_{25}\sigma_5+s_{26}\sigma_6\\
&\quad +d_{12}E_1+d_{22}E_2+d_{32}E_3+\alpha_2\Delta T\\
\varepsilon_3 &= s_{31}\sigma_1+s_{32}\sigma_2+s_{33}\sigma_3+s_{34}\sigma_4+s_{35}\sigma_5+s_{36}\sigma_6\\
&\quad +d_{13}E_1+d_{23}E_2+d_{33}E_3+\alpha_3\Delta T\\
\varepsilon_4 &= s_{41}\sigma_1+s_{42}\sigma_2+s_{43}\sigma_3+s_{44}\sigma_4+s_{45}\sigma_5+s_{46}\sigma_6\\
&\quad +d_{14}E_1+d_{24}E_2+d_{34}E_3+\alpha_4\Delta T\\
\varepsilon_5 &= s_{51}\sigma_1+s_{52}\sigma_2+s_{53}\sigma_3+s_{54}\sigma_4+s_{55}\sigma_5+s_{56}\sigma_6\\
&\quad +d_{15}E_1+d_{25}E_2+d_{35}E_3+\alpha_5\Delta T\\
\varepsilon_6 &= s_{61}\sigma_1+s_{62}\sigma_2+s_{63}\sigma_3+s_{64}\sigma_4+s_{65}\sigma_5+s_{66}\sigma_6\\
&\quad +d_{15}E_1+d_{26}E_2+d_{36}E_3+\alpha_6\Delta T\\
D_1 &= d_{11}\sigma_1+d_{12}\sigma_2+d_{13}\sigma_3+d_{14}\sigma_4+d_{15}\sigma_5+d_{16}\sigma_6\\
&\quad +\kappa_{11}E_1+\kappa_{12}E_2+\kappa_{13}E_3+p_1\Delta T\\
D_2 &= d_{21}\sigma_1+d_{22}\sigma_2+d_{23}\sigma_3+d_{24}\sigma_4+d_{25}\sigma_5+d_{26}\sigma_6\\
&\quad +\kappa_{21}E_1+\kappa_{22}E_2+\kappa_{23}E_3+p_2\Delta T\\
D_3 &= d_{31}\sigma_1+d_{32}\sigma_2+d_{33}\sigma_3+d_{34}\sigma_4+d_{35}\sigma_5+d_{36}\sigma_6\\
&\quad +\kappa_{31}E_1+\kappa_{32}E_2+\kappa_{33}E_3+p_3\Delta T\\
\Delta S &= \alpha_1\sigma_1+\alpha_2\sigma_2+\alpha_3\sigma_3+\alpha_4\sigma_4+\alpha_5\sigma_5+\alpha_6\sigma_6\\
&\quad +p_1E_1+p_2E_2+p_3E_3+\left(\frac{C}{T}\right)\Delta T
\end{aligned}
$$

上述关系可用矩阵形式简写如下:

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{\varepsilon} &= \boldsymbol{s\sigma}+\boldsymbol{d}_t\boldsymbol{E}+\boldsymbol{\alpha}\Delta T\\
\boldsymbol{D} &= \boldsymbol{d\sigma}+\boldsymbol{\kappa E}+\boldsymbol{p}\Delta T\\
\Delta S &= \boldsymbol{\alpha}_t\boldsymbol{\sigma}+\boldsymbol{p}_t\boldsymbol{E}+\left(\frac{C}{T}\right)\Delta T
\end{aligned}
$$

上式等号右边的系数可表为下列 $(6+3+1)\times(6+3+1)=10\times 10$ 矩阵:

	σ	E	ΔT
ϵ	s	d_t	α
D	d	κ	p
ΔS	α_t	p_t	C/T

s = 弹性系数

d = 压电系数

α = 热膨胀系数

κ = 介电常数

p = 热电系数

C = 比热

T = 绝对温度

下表给出了 32 个晶类中上述矩阵各元素的关系。所有这些矩阵都是相对于其主对角线对称的。细点表示该分量值为零，粗点表示该分量不为零。两粗点用线相连表示这两分量的值相等。与粗点用线连结的圆圈代表的分量，绝对值上同粗点代表的分量相等，但符号相反.套着的双圆圈◎表示此分量之值为与之相连的粗点所代表的分量之值的－2倍。内有黑点的圆圈 ⊙ 所代表的弹性顺度系数 s 是其所连粗黑点的 s 值的 2 倍，×所代表的弹性顺度系数 $s = 2(s_{11} - s_{12})$。若把同一矩阵看作是弹性劲度系数 c_{mn} 的矩阵，则⊙所代表的弹性劲度系数 c 等于其所连粗黑点之 c 值，×所代表的 $c = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$。

本附录中物理性能都是采用正交坐标系，即使属于三角与六角晶系的晶类，也采用正交坐标系。坐标轴 x, y, z 的选择规则是：对三角、四方、六角晶系，主轴平行于 z，点群的 Hermann-Mauguin 符号中第二位代表的轴平行于 x 轴。例如，点群 $\bar{4}2m$ 中的 $\bar{4}$ 次倒反轴平行于 z，2 次轴平行于 x 轴。又如，点群 $3m$ 中的 3 次轴平行于 z，$m(=\bar{2})$ 垂直于 x（$\bar{2}$ 轴平行于 x）。又如，点群 $\bar{6}m2$ 中的 $\bar{6}$ 轴平行于 z，m 垂直于 x。对单斜晶系，本附录采用的放置法是 y 平行于 2 次轴。

在每一矩阵的右侧依次给出下列物理性能的独立系数的个数：$s, d, \alpha, \kappa, p, C/T$，右下角是独立系数的总数。

三斜晶系

晶类 1

σ E ΔT

ε D ΔS

21 18 6 6 3 1 55

晶类 $\bar{1}$

σ E ΔT

ε D ΔS

21 0 6 6 0 1 34

单斜晶系

晶类 2

σ E ΔT

ε D ΔS

13 8 4 4 1 1 31

晶类 *m*

σ E ΔT

ε D ΔS

13 10 4 4 2 1 34

晶类 2/*m*

σ E ΔT

ε D ΔS

13 0 4 4 0 1 22

正交晶系

晶类 222

σ E ΔT

ε D ΔS

9
3
3
3
0
1
19

晶类 $mm2$

σ E ΔT

ε D ΔS

9
5
3
3
1
1
22

晶类 mmm

σ E ΔT

ε D ΔS

9
0
3
3
0
1
16

四方晶系

晶类 4

σ E ΔT

ε D ΔS

7
4
2
2
1
1
17

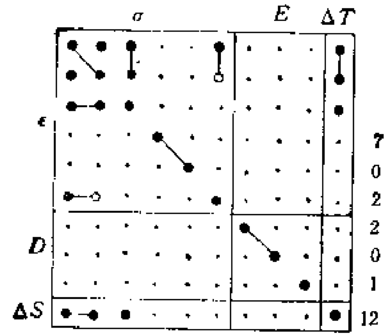
晶类 $\bar{4}$

σ E ΔT

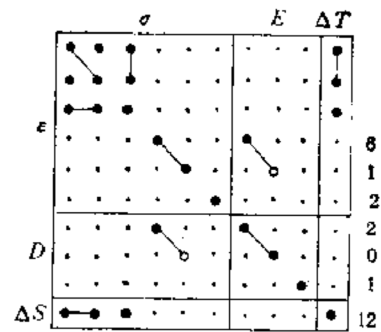
ε D ΔS

7
4
2
2
0
1
16

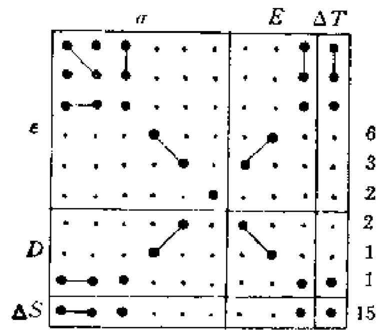
晶类 $4/m$



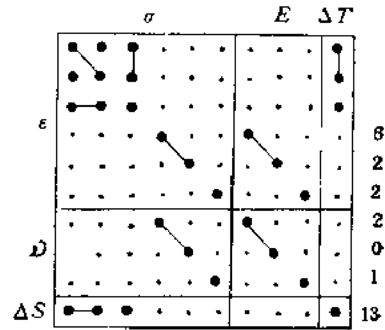
晶类 422



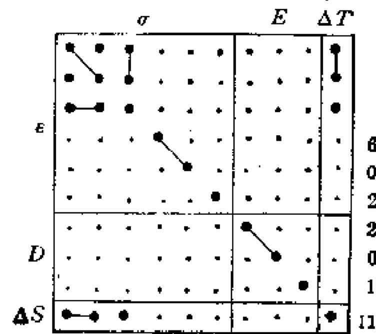
晶类 $4mm$



晶类 $\bar{4}2m$

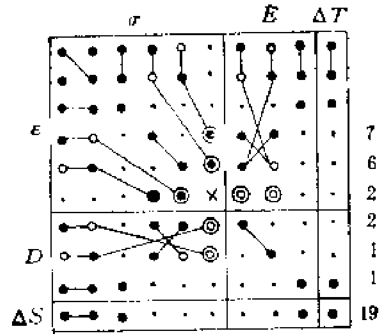


晶类 $4/mmm$

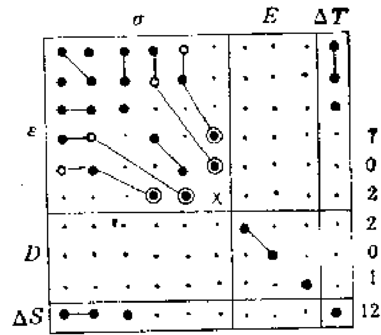


三角晶系

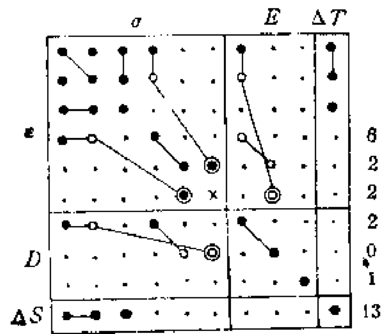
晶类 3



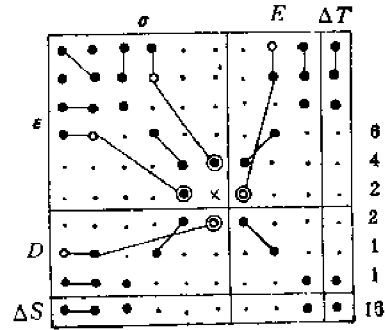
晶类 $\bar{3}$



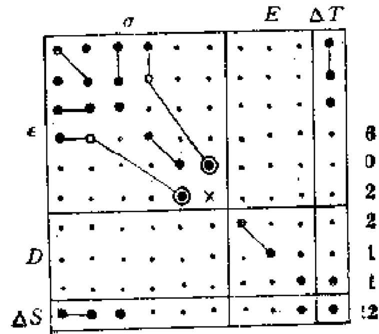
晶类 32



晶类 3*m*

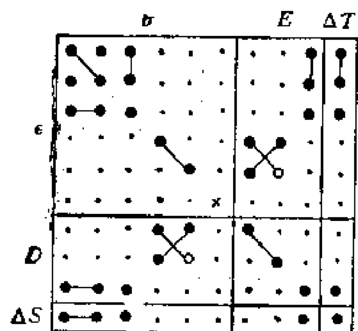


晶类 $\bar{3}m$

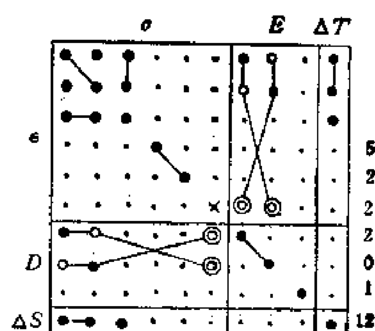


六角晶系

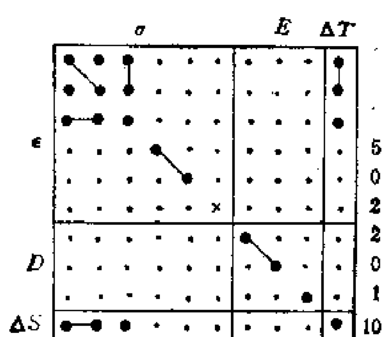
晶类 6



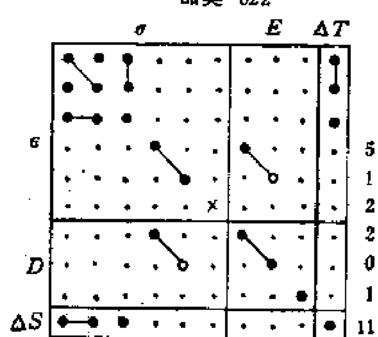
晶类 $\bar{6}$



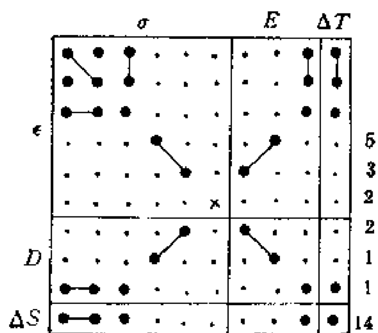
晶类 6/*m*和6/*mmm*



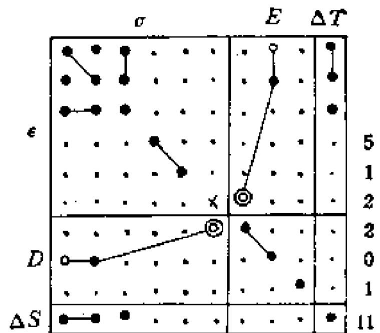
晶类 622



晶类 6*mm*

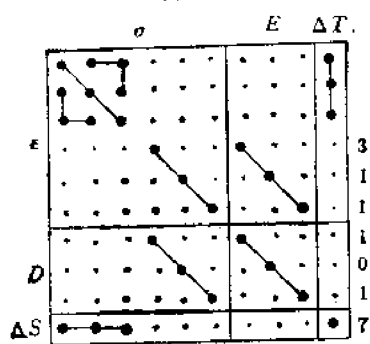


晶类 $\bar{6}$ *m*2

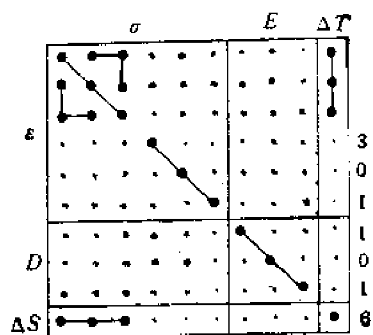


立方晶系

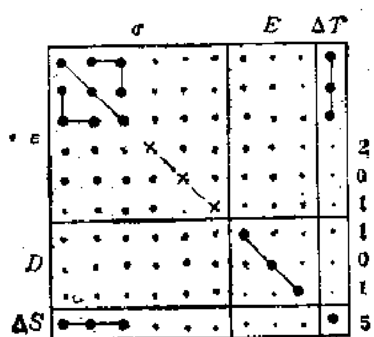
晶类 23和$\bar{4}3m$



晶类 $m\bar{3}$，432和$m\bar{3}m$



各向同性



附录 7　230 种空间群的符号

本附录按晶系列举了 230 种空间群的序号，Schoenflies 符号和 Hermann-Mauguin 符号(简称 HM 符号)。除了标准的简略 HM 符号外，必要时还列出了完全 HM 符号和坐标轴各种放置和单胞各种选法之下的扩展 HM 符号。这些符号的意义详见本书正文 § 7-5。

附表 7(a)　三斜晶系

空间群序号	Schoenflies 符号	同一单胞各种定向的 Hermann-Mauguin 符号
1	C_1^1	$P1$
2	C_i^1	$P\bar{1}$

附表 7(b)　单斜晶系

空间群序号	Schoenflies 符号	标准的简略 Hermann-Mauguin 符号	各种定向和单胞选择的扩展 Hermann-Mauguin 符号						
			$a\underline{b}c$	$c\underline{\bar{b}}a$	$ab\underline{c}$	$ba\underline{\bar{c}}$	$\underline{a}bc$	$\underline{\bar{a}}cb$	唯一性轴 b 唯一性轴 c 唯一性轴 a
3	C_2^1	$P2$	$P1\,2\,1$	$P1\,2\,1$	$P11\,2$	$P11\,2$	$P\,2\,11$	$P\,2\,11$	
4	C_2^2	$P2_1$	$P1\,2_1\,1$	$P1\,2_1\,1$	$P11\,2_1$	$P11\,2_1$	$P\,2_1 11$	$P\,2_1 11$	
5	C_2^3	$C2$	$C1\,2\,1$	$A12\,1$	$A11\,2$	$B11\,2$	$B\,2\,11$	$C\,2\,11$	单胞选择 1
			2_1	2_1	2_1	2_1	2_1	2_1	
			$A12\,1$	$C12\,1$	$B11\,2$	$A11\,2$	$C\,2\,11$	$B\,2\,11$	单胞选择 2
			2_1	2_1	2_1	2_1	2_1	2_1	
			$I12\,1$	$I1\,2\,1$	$I11\,2$	$I11\,2$	$I\,2\,11$	$I\,2\,11$	单胞选择 3
			2_1	2_1	2_1	2_1	2_1	2_1	
6	C_s^1	Pm	$P1\,m\,1$	$P1\,m\,1$	$P11\,m$	$P11\,m$	$P\,m11$	$P\,m11$	
7	C_s^2	Pc	$P1\,c\,1$	$P1\,a\,1$	$P11\,a$	$P11\,b$	$P\,b11$	$P\,c11$	单胞选择 1
			$P1\,n\,1$	$P1\,n\,1$	$P11\,n$	$P11\,n$	$P\,n11$	$P\,n11$	单胞选择 2
			$P1\,a\,1$	$P1\,c\,1$	$P11\,b$	$P11\,a$	$P\,c11$	$P\,b11$	单胞选择 3
8	C_s^3	Cm	$C1m\,1$	$A1m\,1$	$A11\,m$	$B11\,m$	$B\,m11$	$C\,m11$	单胞选择 1
			a	c	b	a	c	b	
			$A1m\,1$	$C1m\,1$	$B11\,m$	$A11\,m$	$C\,m11$	$B\,m11$	单胞选择 2
			c	a	a	b	b	c	
			$I1\,m\,1$	$I1\,m\,1$	$I11\,m$	$I11\,m$	$I\,m11$	$I\,m11$	单胞选择 3
			n	n	n	n	n	n	
9	C_s^4	Cc	$C1c\,1$	$A1a\,1$	$A11\,a$	$B11\,b$	$B\,b11$	$C\,c11$	单胞选择 1
			n	n	n	n	n	n	
			$A1n\,1$	$C1n\,1$	$B11\,n$	$A11\,n$	$C\,n11$	$B\,n11$	单胞选择 2
			a	c	b	a	c	b	
			$I1\,a\,1$	$I1\,c\,1$	$I11\,b$	$I11\,a$	$I\,c11$	$I\,b11$	单胞选择 3
			c	a	a	b	b	c	

空间群序号	Schoenflies 符号	标准的简略 Hermann-Mauguin 符号	各种定向和单胞选择的扩展 Hermann-Mauguin 符号						
			$a\underline{b}c$	$c\bar{b}a$					唯一性轴 b
					$ab\underline{c}$	$ba\bar{c}$			唯一性轴 c
							$\underline{a}bc$	$\bar{a}cb$	唯一性轴 a
10	C_{2h}^1	$P2/m$	$P1\frac{2}{m}1$	$P1\frac{2}{m}1$	$P11\frac{2}{m}$	$P11\frac{2}{m}$	$P\frac{2}{m}11$	$P\frac{2}{m}11$	
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P1\frac{2_1}{m}1$	$P1\frac{2_1}{m}1$	$P11\frac{2_1}{m}$	$P11\frac{2_1}{m}$	$P\frac{2_1}{m}11$	$P\frac{2_1}{m}11$	
12	C_{2h}^3	$C2/m$	$C1\frac{2}{m}1$	$A1\frac{2}{m}1$	$A11\frac{2}{m}$	$B11\frac{2}{m}$	$B\frac{2}{m}11$	$C\frac{2}{m}11$	单胞选择 1
			$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{c}$	$\frac{2_1}{b}$	$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{c}$	$\frac{2_1}{b}$	
			$A1\frac{2}{m}1$	$C1\frac{2}{m}1$	$B11\frac{2}{m}$	$A11\frac{2}{m}$	$C\frac{2}{m}11$	$B\frac{2}{m}11$	单胞选择 2
			$\frac{2_1}{c}$	$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{b}$	$\frac{2_1}{b}$	$\frac{2_1}{c}$	
			$I1\frac{2}{m}1$	$I1\frac{2}{m}1$	$I11\frac{2}{m}$	$I11\frac{2}{m}$	$I\frac{2}{m}11$	$I\frac{2}{m}11$	单胞选择 3
			$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	
13	C_{2h}^4	$P2/c$	$P1\frac{2}{c}1$	$P1\frac{2}{a}1$	$P11\frac{2}{a}$	$P11\frac{2}{b}$	$P\frac{2}{b}11$	$P\frac{2}{c}11$	单胞选择 1
			$P1\frac{2}{n}1$	$P1\frac{2}{n}1$	$P11\frac{2}{n}$	$P11\frac{2}{n}$	$P\frac{2}{n}11$	$P\frac{2}{n}11$	单胞选择 2
			$P1\frac{2}{a}1$	$P1\frac{2}{c}1$	$P11\frac{2}{b}$	$P11\frac{2}{a}$	$P\frac{2}{c}11$	$P\frac{2}{b}11$	单胞选择 3
14	C_{2h}^5	$P2_1/c$	$P1\frac{2_1}{c}1$	$P1\frac{2_1}{a}1$	$P11\frac{2_1}{a}$	$P11\frac{2_1}{b}$	$P\frac{2_1}{b}11$	$P\frac{2_1}{c}11$	单胞选择 1
			$P1\frac{2_1}{n}1$	$P1\frac{2_1}{n}1$	$P11\frac{2_1}{n}$	$P11\frac{2_1}{n}$	$P\frac{2_1}{n}11$	$P\frac{2_1}{n}11$	单胞选择 2
			$P1\frac{2_1}{a}1$	$P1\frac{2_1}{c}1$	$P11\frac{2_1}{b}$	$P11\frac{2_1}{a}$	$P\frac{2_1}{c}11$	$P\frac{2_1}{b}11$	单胞选择 3
15	C_{2h}^6	$C2/c$	$C1\frac{2}{c}1$	$A1\frac{2}{a}1$	$A11\frac{2}{a}$	$B11\frac{2}{b}$	$B\frac{2}{b}11$	$C\frac{2}{c}11$	单胞选择 1
			$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	$\frac{2_1}{n}$	
			$A1\frac{2}{n}1$	$C1\frac{2}{n}1$	$B11\frac{2}{n}$	$A11\frac{2}{n}$	$C\frac{2}{n}11$	$B\frac{2}{n}11$	单胞选择 2
			$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{c}$	$\frac{2_1}{b}$	$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{c}$	$\frac{2_1}{b}$	
			$I1\frac{2}{a}1$	$I1\frac{2}{c}1$	$I11\frac{2}{b}$	$I11\frac{2}{a}$	$I\frac{2}{c}11$	$I\frac{2}{b}11$	单胞选择 3
			$\frac{2_1}{c}$	$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{a}$	$\frac{2_1}{b}$	$\frac{2_1}{b}$	$\frac{2_1}{c}$	

附表 7(c) 正交晶系

空间群序号	Schoen-flies 符号	标准的完全 Hermann-Mauguin 符号 *abc*	同一单胞各种定向的扩展 Hermann-Mauguin 符号					
			abc (标准的)	$ba\bar{c}$	*cab*	$\bar{c}ba$	*bca*	$a\bar{c}b$
16	D_2^1	$P222$	$P222$	$P222$	$P222$	$P222$	$P222$	$P222$
17	D_2^2	$P222_1$	$P222_1$	$P222_1$	$P2_122$	$P2_122$	$P22_12$	$P22_12$
18	D_2^3	$P2_12_12$	$P2_12_12$	$P2_12_12$	$P22_12_1$	$P22_12_1$	$P2_122_1$	$P2_122_1$
19	D_2^4	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
20	D_2^5	$C222_1$	$C222_1$	$C222_1$	$A2_122$	$A2_122$	$B22_12$	$B22_12$
			$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$
21	D_2^6	$C222$	$C222$	$C222$	$A222$	$A222$	$B222$	$B222$
			2_12_12	2_12_12	22_12_1	22_12_1	2_122_1	2_122_1
22	D_2^7	$F222$	$F222$	$F222$	$F222$	$F222$	$F222$	$F222$
			2_12_12	2_12_12	22_12_1	22_12_1	2_122_1	2_122_1
			22_12_1	2_122_1	2_122_1	2_12_12	2_12_12	22_12_1
			2_122_1	22_12_1	2_12_12	2_122_1	22_12_1	2_12_12
23	D_2^8	$I222$	$I222$	$I222$	$I222$	$I222$	$I222$	$I222$
			$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$	$2_12_12_1$
24	D_2^9	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$
			222	222	222	222	222	222
25	C_{2v}^1	$Pmm2$	$Pmm2$	$Pmm2$	$P2mm$	$P2mm$	$Pm2m$	$Pm2m$
26	C_{2v}^2	$Pmc2_1$	$Pmc2_1$	$Pcm2_1$	$P2_1ma$	$P2_1am$	$Pb2_1m$	$Pm2_1b$
27	C_{2v}^3	$Pcc2$	$Pcc2$	$Pcc2$	$P2aa$	$P2aa$	$Pb2b$	$Pb2b$
28	C_{2v}^4	$Pma2$	$Pma2$	$Pbm2$	$P2mb$	$P2cm$	$Pc2m$	$Pm2a$
29	C_{2v}^5	$Pca2_1$	$Pca2_1$	$Pbc2_1$	$P2_1ab$	$P2_1ca$	$Pc2_1b$	$Pb2_1a$
30	C_{2v}^6	$Pnc2$	$Pnc2$	$Pcn2$	$P2na$	$P2an$	$Pb2n$	$Pn2b$
31	C_{2v}^7	$Pmn2_1$	$Pmn2_1$	$Pnm2_1$	$P2_1mn$	$P2_1nm$	$Pn2_1m$	$Pm2_1n$
32	C_{2v}^8	$Pba2$	$Pba2$	$Pba2$	$P2cb$	$P2cb$	$Pc2a$	$Pc2a$
33	C_{2v}^9	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pbn2_1$	$P2_1nb$	$P2_1cn$	$Pc2_1n$	$Pn2_1a$
34	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	$Pnn2$	$Pnn2$	$P2nn$	$P2nn$	$Pn2n$	$Pn2n$
35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$	$Cmm2$	$Cmm2$	$A2mm$	$A2mm$	$Bm2m$	$Bm2m$
			$ba2$	$ba2$	$2cb$	$2cb$	$c2a$	$c2a$
36	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$	$Ccm2_1$	$A2_1ma$	$A2_1am$	$Bb2_1m$	$Bm2_1b$
			$bn2_1$	$na2_1$	2_1cn	2_1nb	$n2_1a$	$c2_1n$
37	C_{2v}^{13}	$Ccc2$	$Ccc2$	$Ccc2$	$A2aa$	$A2aa$	$Bb2b$	$Bb2b$
			$nn2$	$nn2$	$2nn$	$2nn$	$n2n$	$n2n$

空间群序号	Schoen-flies 符号	标准的完全 Hermann-Mauguin 符号 abc	同一单胞各种定向的扩展 Hermann-Mauguin 符号					
			abc（标准的）	$ba\bar{c}$	cab	$\bar{c}ba$	bca	$a\bar{c}b$
38	C_{2v}^{14}	Amm2	Amm2	Bmm2	B2mm	C2mm	Cm2m	Am2m
			$nc2_1$	$cn2_1$	2_1na	2_1an	$b2_1n$	$n2_1b$
39	C_{2v}^{15}	Abm2	Abm2	Bma2	B2cm	C2mb	Cm2a	Ac2m
			$cc2_1$	$cc2_1$	2_1aa	2_1aa	$b2_1b$	$b2_1b$
40	C_{2v}^{16}	Ama2	Ama2	Bbm2	B2mb	C2cm	Cc2m	Am2a
			$nn2_1$	$nn2_1$	2_1nn	2_1nn	$n2_1n$	$n2_1n$
41	C_{2v}^{17}	Aba2	Aba2	Bba2	B2cb	C2cb	Cc2a	Ac2a
			$cn2_1$	$nc2_1$	2_1an	2_1na	$n2_1b$	$b2_1n$
42	C_{2v}^{18}	Fmm2	Fmm2	Fmm2	F2mm	F2mm	Fm2m	Fm2m
			ba2	ba2	2cb	2cb	c2a	c2a
			$nc2_1$	$cn2_1$	2_1na	2_1an	$b2_1n$	$n2_1b$
			$cn2_1$	$nc2_1$	2_1an	2_1na	$n2_1b$	$b2_1n$
43	C_{2v}^{19}	Fdd2	Fdd2	Fdd2	F2dd	F2dd	Fd2d	Fd2d
			$dd2_1$	$dd2_1$	2_1dd	2_1dd	$d2_1d$	$d2_1d$
44	C_{2v}^{20}	Imm2	Imm2	Imm2	I2mm	I2mm	Im2m	Im2m
			$nn2_1$	$nn2_1$	2_1nn	2_1nn	$n2_1n$	$n2_1n$
45	C_{2v}^{21}	Iba2	Iba2	Iba2	I2cb	I2cb	Ic2a	Ic2a
			$cc2_1$	$cc2_1$	2_1aa	2_1aa	$b2_1b$	$b2_1b$
46	C_{2v}^{22}	Ima2	Ima2	Ibm2	I2mb	I2cm	Ic2m	Im2a
			$nc2_1$	$cn2_1$	2_1na	2_1an	$b2_1n$	$n2_1b$
47	D_{2h}^{1}	$P\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm
48	D_{2h}^{2}	$P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$	Pnnn	Pnnn	Pnnn	Pnnn	Pnnn	Pnnn
49	D_{2h}^{3}	$P\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	Pccm	Pccm	Pmaa	Pmaa	Pbmb	Pbmb
50	D_{2h}^{4}	$P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$	Pban	Pban	Pncb	Pncb	Pcna	Pcna
51	D_{2h}^{5}	$P\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	Pmma	Pmmb	Pbmm	Pcmm	Pmcm	Pmam

空间群序号	Schoenflies 符号	标准的完全 Hermann-Mauguin 符号 abc	同一单胞各种定向的扩展 Hermann-Mauguin 符号					
			abc（标准的）	$ba\bar{c}$	cab	$\bar{c}ba$	bca	$a\bar{c}b$
52	D_{2h}^{6}	$P\frac{2}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{a}$	*Pnna*	*Pnnb*	*Pbnn*	*Pcnn*	*Pncn*	*Pnan*
53	D_{2h}^{7}	$P\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$	*Pmna*	*Pnmb*	*Pbmn*	*Pcnm*	*Pncm*	*Pman*
54	D_{2h}^{8}	$P\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	*Pcca*	*Pccb*	*Pbaa*	*Pcaa*	*Pbcb*	*Pbab*
55	D_{2h}^{9}	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{a}\frac{2}{m}$	*Pbam*	*Pbam*	*Pmcb*	*Pmcb*	*Pcma*	*Pcma*
56	D_{2h}^{10}	$P\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{c}\frac{2}{n}$	*Pccn*	*Pccn*	*Pnaa*	*Pnaa*	*Pbnb*	*Pbnb*
57	D_{2h}^{11}	$P\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$	*Pbcm*	*Pcam*	*Pmca*	*Pmab*	*Pbma*	*Pcmb*
58	D_{2h}^{12}	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	*Pnnm*	*Pnnm*	*Pmnn*	*Pmnn*	*Pnmn*	*Pnmn*
59	D_{2h}^{13}	$P\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$	*Pmmn*	*Pmmn*	*Pnmm*	*Pnmm*	*Pmnm*	*Pmnm*
60	D_{2h}^{14}	$P\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$	*Pbcn*	*Pcan*	*Pnca*	*Pnab*	*Pbna*	*Pcnb*
61	D_{2h}^{15}	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$	*Pbca*	*Pcab*	*Pbca*	*Pcab*	*Pbca*	*Pcab*
62	D_{2h}^{16}	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$	*Pnma*	*Pmnb*	*Pbnm*	*Pcmn*	*Pmcn*	*Pnam*
63	D_{2h}^{17}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$	*Cmcm* *ban*	*Ccmm* *nan*	*Amma* *ncn*	*Amam* *nnb*	*Bbmm* *nna*	*Bmmb* *cnn*
64*	D_{2h}^{18}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{a}$	*Cmca* *bnb*	*Ccmb* *naa*	*Abma* *ccn*	*Acam* *bnb*	*Bbcm* *naa*	*Bmab* *ccn*
65	D_{2h}^{19}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	*Cmmm* *ban*	*Cmmm* *ban*	*Ammm* *ncb*	*Ammm* *ncb*	*Bmmm* *cna*	*Bmmm* *cna*
66	D_{2h}^{20}	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	*Cccm* *nnn*	*Cccm* *nnn*	*Amaa* *nnn*	*Amaa* *nnn*	*Bbmb* *nnn*	*Bbmb* *nnn*
67*	D_{2h}^{21}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	*Cmma* *bab*	*Cmmb* *baa*	*Abmm* *ccb*	*Acmm* *bcb*	*Bmcm* *caa*	*Bmam* *cca*
68	D_{2h}^{22}	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	*Ccca* *nnb*	*Cccb* *nna*	*Abaa* *cnn*	*Acaa* *bnn*	*Bbcb* *nan*	*Bbab* *ncn*
69	D_{2h}^{23}	$F\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*
			ban *ncb* *cna*	*ban* *cna* *ncb*	*ncb* *cna* *ban*	*ncb* *ban* *cna*	*cna* *ban* *ncb*	*cna* *ncb* *ban*
70	D_{2h}^{24}	$F\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*
71	D_{2h}^{25}	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	*Immm* *nnn*	*Immm* *nnn*	*Immm* *nnn*	*Immm* *nnn*	*Immm* *nnn*	*Immm* *nnn*
72	D_{2h}^{26}	$I\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$	*Ibam* *ccn*	*Ibam* *ccn*	*Imcb* *naa*	*Imcb* *naa*	*Icma* *bnb*	*Icma* *bnb*
73†	D_{2h}^{27}	$I\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$	*Ibca* *cab*	*Icab* *bca*	*Ibca* *cab*	*Icab* *bca*	*Ibca* *cab*	*Icab* *bca*
74*	D_{2h}^{28}	$I\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$	*Imma* *nnb*	*Immb* *nna*	*Ibmm* *cnn*	*Icmm* *bnn*	*Imcm* *nan*	*Imam* *ncn*

附表 7(d) 四方晶系

空间群序号	Schoen-flies 符号	Hermann-Mauguin 符号			
		标准的 P 或 I 单胞		多重的 C 或 F 单胞	
		简略	扩展	简略	扩展
75	C_4^1	$P4$		$C4$	
76	C_4^2	$P4_1$		$C4_1$	
77	C_4^3	$P4_2$		$C4_2$	
78	C_4^4	$P4_3$		$C4_3$	
79	C_4^5	$I4$	$I4$ 4_2	$F4$	$F4$ 4_2
80	C_4^6	$I4_1$	$I4_1$ 4_3	$F4_1$	$F4_1$ 4_3
81	S_4^1	$P4$		$C4$	
82	S_4^2	$I4$		$F4$	
83	C_{4h}^1	$P4/m$		$C4/m$	$C4/\ m$ n
84	C_{4h}^2	$P4_2/m$		$C4_2/m$	$C4_2/m$ n
85	C_{4h}^3	$P4/n$		$C4/a$	$C4/\ a$ b
86	C_{4h}^4	$P4_2/n$		$C4_2/a$	$C4_2/a$ b
87	C_{4h}^5	$I4/m$	$I4/m$ $4_2/n$	$F4/m$	$F4/\ m$ $4_2/a$
88	C_{4h}^6	$I4_1/a$	$I4_1/a$ $4_3/b$	$F4_1/d$	$F4_1/\ d$ $4_3/d$
89	D_4^1	$P422$	$P4\ 22$ 2_1	$C422$	$C422$ 2_1
90	D_4^2	$P42_12$	$P4\ 2_12$ 2_1	$C422_1$	$C422_1$ 2_1
91	D_4^3	$P4_122$	$P4_122$ 2_1	$C4_122$	$C4_122$ 2_1
92	D_4^4	$P4_12_12$	$P4_12_12$ 2_1	$C4_122_1$	$C4_122_1$ 2_1
93	D_4^5	$P4_222$	$P4_222$ 2_1	$C4_222$	$C4_222$ 2_1
94	D_4^6	$P4_22_12$	$P4_22_12$ 2_1	$C4_222_1$	$C4_222_1$ 2_1
95	D_4^7	$P4_322$	$P4_322$ 2_1	$C4_322$	$C4_322$ 2_1
96	D_4^8	$P4_32_12$	$P4_32_12$ 2_1	$C4_322_1$	$C4_322_1$ 2_1
97	D_4^9	$I422$	$I4\ \ 22$ $4_22_12_1$	$F422$	$F422_1$ $4_22_12_1$
98	D_4^{10}	$I4_122$	$I4_1\ 22$ $4_3\ 2_12_1$	$F4_122$	$F4_122$ $4_32_12_1$

空间群序号	Schoen-flies符号	Hermann-Mauguin 符号			
		标准的 P 或 I 单胞		多重的 C 或 F 单胞	
		简略	扩展	简略	扩展
99	C_{4v}^{1}	$P4mm$	$P4m\ m$ g	$C4mm$	$C4mm$ b
100	C_{4v}^{2}	$P4bm$	$P4bm$ g	$C4mg_1$	$C4mg_1$ b
101	C_{4v}^{3}	$P4_2cm$	$P4_2c\ m$ g	$C4_2mc$	$C4_2mc$ b
102	C_{4v}^{4}	$P4_2nm$	$P4_2n\ m$ g	$C4_2mg_1$	$C4_2mg_1$ b
103	C_{4v}^{5}	$P4cc$	$P4c\ c$ n	$C4cc$	$C4cc$ n
104	C_{4v}^{6}	$P4nc$	$P4n\ c$ n	$C4cg_1$	$C4cg_1$ n
105	C_{4v}^{7}	$P4_2mc$	$P4_2m\ c$ n	$C4_2cm$	$C4_2cm$ n
106	C_{4v}^{8}	$P4_2bc$	$P4_2b\ c$ n	$C4_2cg_1$	$C4_2cg_1$ n
107	C_{4v}^{9}	$I4mm$	$I4m\ m$ $4_2n\ c$	$F4mm$	$F4mm$ 4_2cg_2
108	C_{4v}^{10}	$I4cm$	$I4c\ c$ 4_2bm	$F4mc$	$F4cc$ 4_2mg_1
109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$I4_1m\ d$ $4_3n\ d$	$F4_1dm$	$F4_1dm$ 4_3dg_2
110	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$I4_1c\ d$ $4_3b\ d$	$F4_1dc$	$F4_1dc$ 4_3dg_1
111	D_{2d}^{1}	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2\ m$ g	$C\bar{4}m2$	$C\bar{4}m2$ b
112	D_{2d}^{2}	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2\ c$ n	$C\bar{4}c2$	$C\bar{4}c2$ n
113	D_{2d}^{3}	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1\ m$ g	$C\bar{4}m2_1$	$C\bar{4}m2_1$ b
114	D_{2d}^{4}	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1\ c$ n	$C\bar{4}c2_1$	$C\bar{4}c2_1$ n
115	D_{2d}^{5}	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}m\ 2$ 2_1	$C\bar{4}2m$	$C\bar{4}2m$ 2_1
116	D_{2d}^{6}	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}c\ 2$ 2_1	$C\bar{4}2c$	$C\bar{4}2c$ 2_1
117	D_{2d}^{7}	$P\bar{4}b2$	$P\bar{4}b\ 2$ 2_1	$C\bar{4}2g_1$	$C\bar{4}2g_1$ 2_1
118	D_{2d}^{8}	$P\bar{4}n2$	$P\bar{4}n\ 2$ 2_1	$C\bar{4}2g_2$	$C\bar{4}2g_2$ 2_1
119	D_{2d}^{9}	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}m\ 2$ $n2_1$	$F\bar{4}2m$	$F\bar{4}2m$ 2_1g_2
120	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$	$I\bar{4}c\ 2$ $b2_1$	$F\bar{4}2c$	$F\bar{4}2c$ 2_1n

空间群序号	Schoen-flies 符号	Hermann-Mauguin 符号					
		标准的 P 或 I 单胞				多重的 C 或 F 单胞	
		简略	扩展			简略	扩展
121	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2m$ 2_1c			$F\bar{4}m2$	$F\bar{4}m2$ $c2_1$
122	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$ 2_1d			$F\bar{4}d2$	$F\bar{4}d2$ $d2_1$
123	D_{4h}^{1}	$P4/mmm$	$P4/m$	$2/m$	$2/m$ $2_1/g$	$C4/mmm$	$C4/mmm$ nb
124	D_{4h}^{2}	$P4/mcc$	$P4/m$	$2/c$	$2/c$ $2_1/n$	$C4/mcc$	$C4/mcc$ nn
125	D_{4h}^{3}	$P4/nbm$	$P4/n$	$2/b$	$2/m$ $2_1/g$	$C4/amg_1$	$C4/amg_1$ bg
126	D_{4h}^{4}	$P4/nnc$	$P4/n$	$2/n$	$2/c$ $2_1/n$	$C4/acg_1$	$C4/acg_1$ bn
127	D_{4h}^{5}	$P4/mbm$	$P4/m$	$2_1/b$	$2/n$ $2_1/g$	$C4/mmg_1$	$C4/mmg_1$ nb
128	D_{4h}^{6}	$P4/mnc$	$P4/m$	$2_1/n$	$2/c$ $2_1/n$	$C4/mcg_2$	$C4/mcg_2$ nn
129	D_{4h}^{7}	$P4/nmm$	$P4/n$	$2_1/m$	$2/m$ $2_1/g$	$C4/amm$	$C4/amm$ bb
130	D_{4h}^{8}	$P4/ncc$	$P4/n$	$2_1/c$	$2/c$ $2_1/n$	$C4/acc$	$C4/acc$ bn
131	D_{4h}^{9}	$P4_2/mmc$	$P4_2/m$	$2/m$	$2/c$ $2_1/n$	$C4_2/mcm$	$C4_2/mcm$ nn
132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	$P4_2/m$	$2/c$	$2/m$ $2_1/g$	$C4_2/mmc$	$C4_2/mmc$ nb
133	D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$	$P4_2/n$	$2/b$	$2/c$ $2_1/n$	$C4_2/acg_1$	$C4_2/acg_1$ bn
134	D_{4h}^{12}	$P4_2/nnm$	$P4_2/n$	$2/n$	$2/m$ $2_1/g$	$C4_2/amg_2$	$C4_2/amg_2$ bb
135	D_{4h}^{13}	$P4_2/mbc$	$P4_2/m$	$2_1/b$	$2/c$ $2_1/n$	$C4_2/mcg_1$	$C4_2/mcg_1$ nn
136	D_{4h}^{14}	$P4_2/mnm$	$P4_2/m$	$2_1/n$	$2/m$ $2_1/g$	$C4_2/mmg_2$	$C4_2/mmg_2$ nb
137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	$P4_2/n$	$2_1/m$	$2/c$ $2_1/n$	$C4_2/acm$	$C4_2/acm$ bn
138	D_{4h}^{16}	$P4_2/ncm$	$P4_2/n$	$2_1/c$	$2/m$ $2_1/g$	$C4_2/amc$	$C4_2/amc$ bb
139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	$I4/m$ $4_2/n$	$2/m$ $2_1/n$	$2/m$ $2_1/c$	$F4/mmm$	$F4/mmm$ $4_2/acg_1$
140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	$I4/m$ $4_2/n$	$2/c$ $2_1/b$	$2/c$ $2_1/m$	$F4/mmc$	$F4/mcc$ $4_2/amg_1$
141	D_{4h}^{19}	$I4_1/amd$	$I4_1/a$ $4_3/b$	$2/m$ $2_1/n$	$2/d$ $2_1/d$	$F4_1/ddm$	$F4_1/ddm$ $4_3/ddg_2$
142	D_{4h}^{20}	$I4_1/acd$	$I4_1/a$ $4_3/b$	$2/c$ $2_1/b$	$2/d$ $2_1/d$	$F4_1/ddc$	$F4_1/ddc$ $4_3/ddg_1$

注：滑移面 g，g_1 和 g_2 的滑移力量分别为 $g(1/2,1/2,0)$，$g_1(1/4,1/4,0)$ 和 $g_2(1/4,1/4,1/2)$.

附表7(e) 三角晶系

空间群序号	Schoen-flies 符号	Hermann-Mauguin 符号			三重的 H 单胞
		简略	完全	扩 展	
143	C_3^1	$P3$			$H3$
144	C_3^2	$P3_1$			$H3_1$
145	C_3^3	$P3_2$			$H3_2$
146	C_3^4	$R3$		$R3$ $3_{1,2}$	
147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$			$H\bar{3}$
148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$		$R\bar{3}$ $3_{1,2}$	
149	D_3^1	$P312$		$P312$ 2_1	$H321$
150	D_3^2	$P321$		$P321$ 2_1	$H312$
151	D_3^3	$P3_112$		$P3_112$ 2_1	$H3_121$
152	D_3^4	$P3_121$		$P3_121$ 2_1	$H3_112$
153	D_3^5	$P3_212$		$P3_212$ 2_1	$H3_221$
154	D_3^6	$P3_221$		$P3_221$ 2_1	$H3_212$
155	D_3^7	$R32$		$R3\ \ 2$ $3_{1,2}\ 2_1$	
156	C_{3v}^1	$P3m1$		$P3m1$ b	$H31m$
157	C_{3v}^2	$P31m$		$P31m$ a	$H3m1$
158	C_{3v}^3	$P3c1$		$P3c1$ n	$H31c$
159	C_{3v}^4	$P31c$		$P31c$ n	$H3c1$
160	C_{3v}^5	$R3m$		$R3\ \ m$ $3_{1,2}b$	
161	C_{3v}^6	$R3c$		$R3\ \ c$ $3_{1,2}n$	
162	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}12/m$	$P\bar{3}1\ \ 2/m$ $2_1/a$	$H\bar{3}m1$
163	D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}12/c$	$P\bar{3}1\ \ 2/c$ $2_1/n$	$H\bar{3}c1$
164	D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}2/m1$	$P\bar{3}\ 2/m1$ $2_1/b$	$H\bar{3}1m$
165	D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}2/c1$	$P\bar{3}\ \ 2/c1$ $2_1/n$	$H\bar{3}1c$
166	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}2/m$	$R\bar{3}\ \ 2/m$ $3_{1,2}2_1/b$	
167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}2/c$	$R\bar{3}\ \ 2/c$ $3_{1,2}2_1/n$	

附表7(f) 六角晶系

空间群序号	Schoenflies 符号	Hermann-Mauguin 符号 简略	完全	扩展	三重的 H 单胞
168	C_6^1	$P6$			$H6$
169	C_6^2	$P6_1$			$H6_1$
170	C_6^3	$P6_5$			$H6_5$
171	C_6^4	$P6_2$			$H6_2$
172	C_6^5	$P6_4$			$H6_4$
173	C_6^6	$P6_3$			$H6_3$
174	C_{3h}^1	$P\bar{6}$			$H\bar{6}$
175	C_{6h}^1	$P6/m$			$H6/m$
176	C_{6h}^2	$P6_3/m$			$H6_3/m$
177	D_6^1	$P622$		$P6\ 2\ 2$ $2_1 2_1$	$H622$
178	D_6^2	$P6_122$		$P6_1 2\ 2$ $2_1 2_1$	$H6_122$
179	D_6^3	$P6_522$		$P6_5 2\ 2$ $2_1 2_1$	$H6_522$
180	D_6^4	$P6_222$		$P6_2 2\ 2$ $2_1 2_1$	$H6_222$
181	D_6^5	$P6_422$		$P6_4 2\ 2$ $2_1 2_1$	$H6_422$
182	D_6^6	$P6_322$		$P6_3 2\ 2$ $2_1 2_1$	$H6_322$
183	C_{6v}^1	$P6mm$		$P6mm$ ba	$H6mm$
184	C_{6v}^2	$P6cc$		$P6\ cc$ nn	$H6cc$
185	C_{6v}^3	$P6_3cm$		$P6_3cm$ na	$H6_3mc$
186	C_{6v}^4	$P6_3mc$		$P6_3\ mc$ bn	$H6_3cm$
187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$		$P\bar{6}m2$ $b2_1$	$H\bar{6}2m$
188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$		$P\bar{6}\ c2$ $n2_1$	$H\bar{6}2c$
189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$		$P\bar{6}\ 2m$ 2_1a	$H\bar{6}m2$
190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$		$P\bar{6}\ 2c$ 2_1n	$H\bar{6}c2$
191	D_{6h}^1	$P6/mmm$	$P6/m\ 2/m\ 2/m$	$P6/m\ 2/m\ 2/m$ $2_1/b\ 2_1/a$	$H6/mmm$
192	D_{6h}^2	$P6/mcc$	$P6/m\ 2/c\ 2/c$	$P6/m\ 2/c\ 2/c$ $2_1/n\ 2_1/n$	$H6/mcc$
193	D_{6h}^3	$P6_3/mcm$	$P6_3/m\ 2/c\ 2/m$	$P6_3/m\ 2/c\ 2/m$ $2_1/n\ 2_1/a$	$H6_3/mmc$
194	D_{6h}^4	$P6_3/mmc$	$P6_3/m\ 2/m\ 2/c$	$P6_3/m\ 2/m\ 2/c$ $2_1/b\ 2_1/n$	$H6_3/mcm$

附表 7(g) 立方晶系

空间群序号	Schoen-flies 符号	Hermann-Mauguin 符号		
		简略	完全	扩展⁺
195	T^1	$P23$		
196	T^2	$F23$		$F23$
				2
				2_1
				2_1
197	T^3	$I23$		$I23$
				2_1
198	T^4	$P2_13$		
199	T^5	$I2_13$		$I2_13$
				2
200	T_h^1	$Pm3$	$P2/m3$	
201	T_h^2	$Pn3$	$P2/n3$	
202	T_h^3	$Fm3$	$F2/m3$	$F2/m3$
				$2/n$
				$2_1/b$
				$2_1/a$
203	T_h^4	$Fd3$	$F2/d3$	$F2/d3$
				$2/d$
				$2_1/d$
				$2_1/d$
204	T_h^5	$Im3$	$I2/m3$	$I2/m3$
				$2_1/n$
205	T_h^6	$Pa3$	$P2_1/a3$	
206	T_h^7	$Ia3$	$I2_1/a3$	$I2_1/a3$
				$2/b$
207	O^1	$P432$		$P43\ 2$
				2_1
208	O^2	$P4_232$		$P4_232$
				2_1
				$P4_232$
209	O^3	$F432$		$F43\ 2$
				$4\ 2$
				$4_2\ 2_1$
				$4_2\ 2_1$
210	O^4	$F4_132$		$F4_132$
				$4_1\ 2$
				$4_3\ 2_1$
				$4_3\ 2_1$
211	O^5	$I432$		$I43\ 2$
				$4_2\ 2_1$
212	O^6	$P4_332$		$P4_332$
				2_1
213	O^7	$P4_132$		$P4_132$
				2_1
214	O^8	$I4_132$		$I4_13\ 2$
				4_32_1

附表7(g)（续）

空间群序号	Schoenflies 符号	Hermann-Mauguin 符号		
		简略	完全	扩展[1]
215	T_d^1	$P\bar{4}3m$		$P\bar{4}3m$
				g
216	T_d^2	$F\bar{4}3m$		$F\bar{4}3m$
				g
				g_1
				g_2
217	T_d^3	$I\bar{4}3m$		$I\bar{4}3m$
				n
218	T_d^4	$P\bar{4}3n$		$P\bar{4}3n$
				c
219	T_d^5	$F\bar{4}3c$		$F\bar{4}3n$
				c
				g_1
				g_1
220	T_d^6	$I\bar{4}3d$		$I\bar{4}3d$
				d
221	O_h^1	$Pm3m$	$P4/m\ 32/m$	$P4/m\ 3\ 2/m$
				$2_1/g$
222	O_h^2	$Pn3n$	$P4/n\ 32/n$	$P4/n\ 3\ 2/n$
				$2_1/c$
223	O_h^3	$Pm3n$	$P4_2/m\ 32/n$	$P4_2/m\ 3\ 2/n$
				$2_1/c$
224	O_h^4	$Pn3m$	$P4_2/n\ 32/m$	$P4_2/n\ 3\ 2/m$
				$2_1/g$
225	O_h^5	$Fm3m$	$F4/m\ 32/m$	$F4/m\ 3\ 2/m$
				$4/n\ \ 2/g$
				$4_2/b\ \ 2_1/g_1$
				$4_2/a\ \ 2_1/g_2$
226	O_h^6	$Fm3c$	$F4/m\ 32/c$	$F4/m\ 3\ 2/n$
				$4/n\ \ 2/c$
				$4_2/b\ \ 2_1/g_1$
				$4_2/a\ \ 2_1/g_1$
227	O_h^7	$Fd3m$	$F4_1/d\ 32/m$	$F4_1/d\ 3\ 2/m$
				$4_1/d\ \ 2/g$
				$4_3/d\ \ 2_1/g_1$
				$4_3/d\ \ 2_1/g_2$
228	O_h^8	$Fd3c$	$F4_1/d\ 32/c$	$F4_1/d\ 3\ 2/n$
				$4_1/d\ \ 2/c$
				$4_3/d\ \ 2_1/g_1$
				$4_3/d\ \ 2_1/g_1$
229	O_h^9	$Im3m$	$I4/m\ 32/m$	$I4/m\ 3\ 2/m$
				$4_2/n\ \ 2_1/n$
230	O_h^{10}	$Ia3d$	$I4_1/a\ 32/d$	$I4_1/a\ 3\ 2/d$
				$4_3/b\ \ 2_1/d$

1) 平行于3次轴的 3_1 和 3_2 轴未在扩展 HM 符号中标出，滑移面 g, g_1 和 g_2 的滑移分量分别为 $g\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$, $g_1\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},0\right)$ 和 $g_2\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}\right)$.

附录 8 反射条件、衍射符号和可能的空间群

本附录按晶系列举了反射条件、衍射符号和可能的空间群. 每个晶系的表内按反射条件由简单到复杂的顺序编排,从左到右依次是整体反射条件、晶带反射条件、系列反射条件、消光符号,以及对应于它们的可能的空间群. 往消光符号左边添上 Laue 类符号就得到完整的衍射符号, 与之对应的空间群则按其所属 Laue 类和点群分别列出. 有关本附录的内容和使用详见本书正文 § 9-3.

附表 8(a) 三斜晶系, Laue 类 $\bar{1}$

反射条件	消光符号	点群	
		1	$\bar{1}$
无	P-	$P1(1)$	$P\bar{1}(2)$

附表 8(b) 单斜晶系, Laue 类 2/m

唯一性轴 b			消光符号	Laue 类 $12/m1$		
反射条件				点群		
hkl $0kl$ $hk0$	$h0l$ $h00$ $00l$	$0k0$		2	m	$2/m$
			$P1\text{-}1$	**$P121(3)$**	**$P1m1(6)$**	**$P12/m1(10)$**
		k	$P12_11$	**$P12_11(4)$**		**$P12_1/m1(11)$**
	h		$P1a1$		$P1a1(7)$	$P12/a1(13)$
	h	k	$P12_1/a1$			$P12_1/a1(14)$
	l		$P1c1$		**$P1c1(7)$**	**$P12/c1(13)$**
	l	k	$P12_1/c1$			**$P12_1/c1(14)$**
	$h+l$		$P1n1$		$P1n1(7)$	$P12/n1(13)$
	$h+l$	k	$P12_1/n1$			$P12_1/n1(14)$
$h+k$	h	k	$C1\text{-}1$	**$C121(5)$**	**$C1m1(8)$**	**$C12/m1(12)$**
$h+k$	h,l	k	$C1c1$		**$C1c1(9)$**	**$C12/c1(15)$**
$k+l$	l	k	$A1\text{-}1$	$A121(5)$	$A1m1(8)$	$A12/m1(12)$
$k+l$	h,l	k	$A1n1$		$A1n1(9)$	$A12/n1(15)$
$h+k+l$	$h+l$	k	$I1\text{-}1$	$I121(5)$	$I1m1(8)$	$I12/m1(12)$
$h+k+l$	h,l	k	$I1a1$		$I1a1(9)$	$I12/a1(15)$
唯一性轴 c			消光符号	Laue 类 $112/m$		
反射条件				点群		
hkl $0kl$ $h0l$	$hk0$ $h00$ $0k0$	$00l$		2	m	$2/m$
			$P11\text{-}$	$P112(3)$	$P11m(6)$	$P112/m(10)$
		l	$P112_1$	$P112_1(4)$		$P112_1/m(11)$
	h		$P11a$		$P11a(7)$	$P112/a(13)$
	h	l	$P112_1/a$			$P112_1/a(14)$
	k		$P11b$		$P11b(7)$	$P112/b(13)$
	k	l	$P112_1/b$			$P112_1/b(14)$
	$h+k$		$P11n$		$P11n(7)$	$P112/n(13)$
	$h+k$	l	$P112_1/n$			$P112_1/n(14)$
$h+l$	h	l	$B11\text{-}$	$B112(5)$	$B11m(8)$	$B112/m(12)$
$h+l$	h,k	l	$B11n$		$B11n(9)$	$B112/n(15)$
$k+l$	k	l	$A11\text{-}$	$A112(5)$	$A11m(8)$	$A112/m(12)$
$k+l$	h,k	l	$A11a$		$A11a(9)$	$A112/a(15)$
$h+k+l$	$h+k$	l	$I11\text{-}$	$I112(5)$	$I11m(8)$	$I112/m(12)$
$h+k+l$	h,k	l	$I11b$		$I11b(9)$	$I112/b(15)$

唯一性轴 *a*			消光符号	Laue 类 $2/m11$		
反射条件				点群		
hkl $h0l$ $hk0$	$0kl$ $0k0$ $00l$	$h00$		2	m	$2/m$
			P-11	$P211(3)$	$Pm11(6)$	$P2/m11(10)$
		h	$P2_111$	$P2_111(4)$		$P2_1/m11(11)$
	k		$Pb11$		$Pb11(7)$	$P2/b11(13)$
	k	h	$P2_1/b11$			$P2_1/b11(14)$
	l		$Pc11$		$Pc11(7)$	$P2/c11(13)$
	l	h	$P2_1/c11$			$P2_1/c11(14)$
	$k+l$		$Pn11$		$Pn11(7)$	$P2/n11(13)$
	$k+l$	h	$P2_1/n11$			$P2_1/n11(14)$
$h+k$	k	h	C-11	$C211(5)$	$Cm11(8)$	$C2/m11(12)$
$h+k$	k,l	h	$Cn11$		$Cn11(9)$	$C2/n11(15)$
$h+l$	l	h	B-11	$B211(5)$	$Bm11(8)$	$B2/m11(12)$
$h+l$	k,l	h	$Bb11$		$Bb11(9)$	$B2/b11(15)$
$h+k+l$	$k+l$	h	I-11	$I211(5)$	$Im11(8)$	$I2/m11(12)$
$h+k+l$	k,l	h	$Ic11$		$Ic11(9)$	$I2/c11(15)$

附表8(c) 正交晶系，Laue 类 $mmm(2/m\ 2/m\ 2/m)$

反射条件							Laue 类 $mmm(2/m\ 2/m\ 2/m)$			
							消光符号	点群		
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$		222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm
							P---	$P222(16)$	$Pmm2(25)$	$Pmmm(47)$
									$Pm2m(25)$	
									$P2mm(25)$	
						l	P--2_1	$P222_1(17)$		
					k		P-2_1-	$P22_12(17)$		
					k	l	P-2_12_1	$P22_12_1(18)$		
				h			$P2_1$--	$P2_122(17)$		
				h		l	$P2_1$-2_1	$P2_122_1(18)$		
				h	k		$P2_12_1$-	$P2_12_12(18)$		
				h	k	l	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1(19)$		
			h	h			P--a		$Pm2a(28)$	
									$P2_1ma(26)$	$Pmma(51)$
			k		k		P--b		$Pm2_1b(26)$	
									$P2mb(28)$	$Pmmb(51)$
			$h+k$	h	k		P--n		$Pm2_1n(31)$	
									$P2_1mn(31)$	$Pmmn(59)$
		h		h			P-a-		$Pma2(28)$	$Pmam(51)$
									$P2_1am(26)$	
		h	h	h			P-aa		$P2aa(27)$	$Pmaa(49)$
		h	k	h	k		P-ab		$P2_1ab(29)$	$Pmab(57)$
		h	$h+k$	h	k		P-an		$P2an(30)$	$Pman(53)$
		l				l	P-c-		$Pmc2_1(26)$	
									$P2cm(28)$	$Pmcm(51)$
		l	h	h		l	P-ca		$P2_1ca(29)$	$Pmca(57)$
		l	k		k	l	P-cb		$P2cb(32)$	$Pmcb(55)$
		l	$h+k$	h	k	l	P-cn		$P2_1cn(33)$	$Pmcn(62)$
		$h+l$		h		l	P-n-		$Pmn2_1(31)$	

反射条件							Laue 类 $mmm(2/m\ 2/m\ 2/m)$			
								点群		
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	消光符号	222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm
									$P2_1nm$(31)	$Pmmm$(59)
		$h+l$	h	h		l	P-na		$P2na$(30)	$Pmna$(53)
		$h+l$	k	h	k	l	P-nb		$P2_1nb$(33)	$Pmnb$(62)
		$h+l$	$h+k$	h	k	l	P-nn		$P2nn$(34)	$Pmnn$(58)
	k				k		Pb--		$Pbm2$(28)	
									$Pb2_1m$(26)	$Pbmm$(51)
	k		h	h	k		Pb-a		$Pb2_1a$(29)	$Pbma$(57)
	k		k		k		Pb-b		$Pb2b$(27)	$Pbmb$(49)
	k		$h+k$	h	k		Pb-n		$Pb2n$(30)	$Pbmn$(53)
	k	h		h	k		Pba-		$Pba2$(32)	$Pbam$(55)
	k	h	h	h	k		$Pbaa$			$Pbaa$(54)
	k	h	k	h	k		$Pbab$			$Pbab$(54)
	k	h	$h+k$	h	k		$Pban$			$Pban$(50)
	k	l			k	l	Pbc-		$Pbc2_1$(29)	$Pbcm$(57)
	k	l	h	h	k	l	$Pbca$			$Pbca$(61)
	k	l	k		k	l	$Pbcb$			$Pbcb$(54)
	k	l	$h+k$	h	k	l	$Pbcn$			$Pbcn$(60)
	k	$h+l$		h	k	l	Pbn-		$Pbn2_1$(33)	$Pbnm$(62)
	k	$h+l$	h	h	k	l	$Pbna$			$Pbna$(60)
	k	$h+l$	k	h	k	l	$Pbnb$			$Pbnb$(56)
	k	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$Pbnn$			$Pbnn$(52)
	l					l	Pc--		$Pcm2_1$(26)	
									$Pc2m$(28)	$Pcmm$(51)
	l		h	h		l	Pc-a		$Pc2a$(32)	$Pcma$(55)
	l		k		k	l	Pc-b		$Pc2_1b$(29)	$Pcmb$(57)
	l		$h+k$	h	k	l	Pc-n		$Pc2_1n$(33)	$Pcmn$(62)
	l	h		h		l	Pca-		$Pca2_1$(29)	$Pcam$(57)
	l	h	h	h		l	$Pcaa$			$Pcaa$(54)
	l	h	k	h	k	l	$Pcab$			$Pcab$(61)
	l	h	$h+k$	h	k	l	$Pcan$			$Pcan$(60)
	l	l				l	Pcc-		$Pcc2$(27)	$Pccm$(49)
	l	l	h	h		l	$Pcca$			$Pcca$(54)
	l	l	k		k	l	$Pccb$			$Pccb$(54)
	l	l	$h+k$	h	k	l	$Pccn$			$Pccn$(56)

附表 8(e) 正交晶系，Laue 类 $mmm(2/m\ 2/m\ 2/m)$（续）

反射条件							Laue 类 $mmm(2/m\ 2/m\ 2/m)$			
								点群		
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	消光符号	222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm
	l	$h+l$		h		l	$Pcn-$		$Pcn2(30)$	$Pcnm(53)$
	l	$h+l$	h	h		l	$Pcna$			$Pcna(50)$
	l	$h+l$	k	h	k	l	$Pcnb$			$Pcnb(60)$
	l	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$Pcnn$			$Pcnn(52)$
	$k+l$				k	l	$Pn--$		$Pnm2_1(31)$ $Pn2_1m(31)$	$Pnmm(59)$
	$k+l$		h	h	k	l	$Pn-a$		$Pn2_1a(33)$	$Pnma(62)$
	$k+l$		k		k	l	$Pn-b$		$Pn2b(30)$	$Pnmb(53)$
	$k+l$		$h+k$	h	k	l	$Pn-n$		$Pn2n(34)$	$Pnmn(58)$
	$k+l$	h		h	k	l	$Pna-$		$Pna2_1(33)$	$Pnam(62)$
	$k+l$	h	h	h	k	l	$Pnaa$			$Pnaa(56)$
	$k+l$	h	k	h	k	l	$Pnab$			$Pnab(60)$
	$k+l$	h	$h+k$	h	k	l	$Pnan$			$Pnan(52)$
	$k+l$	l			k	l	$Pnc-$		$Pnc2(30)$	$Pncm(53)$
	$k+l$	l	h	h	k	l	$Pnca$			$Pnca(60)$
	$k+l$	l	k		k	l	$Pncb$			$Pncb(50)$
	$k+l$	l	$h+k$	h	k	l	$Pncn$			$Pncn(52)$
	$k+l$	$h+l$		h	k	l	$Pnn-$		$Pnn2(34)$	$Pnnm(58)$
	$k+l$	$h+l$	h	h	k	l	$Pnna$			$Pnna(52)$
	$k+l$	$h+l$	k	h	k	l	$Pnnb$			$Pnnb(52)$
	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$Pnnn$			$Pnnn(48)$
$h+k$	k	h	$h+k$	h	k		$C---$	$C222(21)$	$Cmm2(35)$ $Cm2m(38)$ $C2mm(38)$	$Cmmm(65)$
$h+k$	k	h	$h+k$	h	k	l	$C--2_1$	$C222_1(20)$		
$h+k$	k	h	h,k	h	k		$C--(ab)$		$Cm2a(39)$ $C2mb(39)$	$Cmma(67)$ $Cmmb(67)$
$h+k$	k	h,l	$h+k$	h	k	l	$C-c-$		$Cmc2_1(36)$ $C2cm(40)$	$Cmcm(63)$
$h+k$	k	h,l	h,k	h	k	l	$C-c(ab)$		$C2cb(41)$	$Cmca(64)$
$h+k$	k,l	h	$h+k$	h	k	l	$Cc--$		$Ccm2_1(36)$ $Cc2m(40)$	$Ccmm(63)$
$h+k$	k,l	h	h,k	h	k	l	$Cc-(ab)$		$Cc2a(41)$	$Ccmb(64)$

h + k	k,l	h,l	h + k	h	k	l	Ccc-		**Ccc2**(37)	**Cccm**(66)
h + k	k,l	h,l	h,k	h	k	l	Ccc(ab)			**Ccca**(68)
										Cccb(68)
h + l	l	h + l	h	h		l	B---	B222(21)	Bmm2(38)	Bmmm(65)
									Bm2m(35)	
									B2mm(38)	
h + l	l	h + l	h	h	k	l	B-2₁-	B22₁2(20)		
h + l	l	h + l	h,k	h	k	l	B--b		Bm2₁b(36)	Bmmb(63)
									B2mb(40)	
h + l	l	h,l	h	h		l	B-(ac)-		Bma2(39)	Bmam(67)
									B2cm(39)	Bmcm(67)
h + l	l	h,l	h,k	h	k	l	B-(ac)b		B2cb(41)	Bmab(64)
h + l	k,l	h + l	h	h	k	l	Bb--		Bbm2(40)	Bbmm(63)
									Bb2₁m(36)	
h + l	k,l	h + l	h,k	h	k	l	Bb-b		Bb2b(37)	Bbmb(66)
h + l	k,l	h,l	h	h	k	l	Bb(ac)-		Bba2(41)	Bbcm(64)
h + l	k,l	h,l	h,k	h	k	l	Bb(ac)b			Bbab(68)
										Bbcb(68)
k + l	k + l	l	k		k	l	A---	A222(21)	**Amm2**(38)	Ammm(65)
									Am2m(38)	
									A2mm(35)	
k + l	k + l	l	k	h	k	l	A2₁--	A2₁22(20)		
k + l	k + l	l	h,k	h	k	l	A--a		Am2a(40)	Amma(63)
									A2₁ma(36)	
k + l	k + l	h,l	k	h	k	l	A-a-		**Ama2**(40)	Amam(63)
									A2₁am(36)	
k + l	k + l	h,l	h,k	h	k	l	A-aa		A2aa(37)	Amaa(66)
k + l	k,l	l	k		k	l	A(bc)--		**Abm2**(39)	Abmm(67)
									Ac2m(39)	Acmm(67)
k + l	k,l	l	h,k	h	k	l	A(bc)-a		Ac2a(41)	Abma(64)
k + l	k,l	h,l	k	h	k	l	A(bc)a-		**Aba2**(41)	Acam(64)
k + l	k,l	h,l	h,k	h	k	l	A(bc)aa			Abaa(68)
										Acaa(68)

附表 8(e) 正交晶系，Laue 类 $mmm(2/m\ 2/m\ 2/m)$（续）

反射条件								Laue 类 $mmm(2/m\ 2/m\ 2/m)$		
								点群		
hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	消光符号	222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	mmm
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$I---$	$I222(23)$	$Imm2(44)$	$Immm(71)$
								$I2_12_12_1(24)$	$Im2m(44)$	
									$I2mm(44)$	
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	h,k	h	k	l	$I--(ab)$		$Im2a(46)$	$Imma(74)$
									$I2mb(46)$	$Immb(74)$
$h+k+l$	$k+l$	h,l	$h+k$	h	k	l	$I-(ac)-$		$Ima2(46)$	$Imam(74)$
									$I2cm(46)$	$Imcm(74)$
$h+k+l$	$k+l$	h,l	h,k	h	k	l	$I-cb$		$I2cb(45)$	$Imcb(72)$
$h+k+l$	k,l	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$I(bc)--$		$Ibm2(46)$	$Ibmm(74)$
									$Ic2m(46)$	$Icmm(74)$
$h+k+l$	k,l	$h+l$	h,k	h	k	l	$Ic-a$		$Ic2a(45)$	$Icma(72)$
$h+k+l$	k,l	h,l	$h+k$	h	k	l	$Iba-$		$Iba2(45)$	$Ibam(72)$
$h+k+l$	k,l	h,l	h,k	h	k	l	$Ibca$			$Ibca(73)$
$h+k,h+l,k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$F---$	$F222(22)$	$Fmm2(42)$	$Fmmm(69)$
									$Fm2m(42)$	
									$F2mm(42)$	
$h+k,h+l,k+l$	k,l	$h+l=4n;h,l$	$h+k=4n;h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$F-dd$		$F2dd(43)$	
$h+k,h+l,k+l$	$k+l=4n;k,l$	h,l	$h+k=4n;h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fd-d$		$Fd2d(43)$	
$h+k,h+l,k+l$	$k+l=4n;k,l$	$h+l=4n;h,l$	h,k	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fdd-$		$Fdd2(43)$	
$h+k,h+l,k+l$	$k+l=4n;k,l$	$h+l=4n;h,l$	$h+k=4n;h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fddd$			$Fddd(70)$

附表 8(d)　四方晶系，Laue 类 4/*m* 和 4/*mmm*

反射条件							消光符号	Laue 类						
								4/*m*			4/*mmm*(4/*m* 2/*m* 2/*m*)			
								点群						
hkl	*hk*0	0*kl*	*hhl*	00*l*	0*k*0	*hh*0		4	$\bar{4}$	4/*m*	422	4*mm*	$\bar{4}2m$ $\bar{4}m2$	4/*mmm*
							P---	*P*4(75)	$P\bar{4}$(81)	*P*4/*m*(83)	*P*422(89)	*P*4*mm*(99)	$P\bar{4}2m$(111) $P\bar{4}m2$(115)	*P*4/*mmm*(123)
					k		P-2_1-				$P42_12$(90)		$P\bar{4}2_1m$(113)	
				l			$P4_2$--	$P4_2$(77)		$P4_2/m$(84)	$P4_222$(93)			
				l	*k*		$P4_22_1$-				$P4_22_12$(94)			
				$l=4n$			$P4_1$--	{$P4_1$(76) {$P4_3$(78)			{$P4_122$(91) {$P4_322$(95)			
				$l=4n$	*k*		$P4_12_1$-				{$P4_12_12$(92) {$P4_32_12$(96)			
			l	*l*			*P*--*c*					$P4_2mc$(105)	$P\bar{4}2c$(112)	$P4_2/mmc$(131)
			l	*l*	*k*		P-2_1c						$P\bar{4}2_1c$(114)	
		k			*k*		*P*-*b*-					*P*4*bm*(100)	$P\bar{4}b2$(117)	*P*4/*mbm*(127)
		k	*l*	*l*	*k*		*P*-*bc*					$P4_2bc$(106)		$P4_2/mbc$(135)
		l		*l*			*P*-*c*-					$P4_2cm$(101)	$P\bar{4}c2$(116)	$P4_2/mcm$(132)
		l	*l*	*l*			*P*-*cc*					*P*4*cc*(103)		*P*4/*mcc*(124)
		$k+l$		*l*	*k*		*P*-*n*-					$P4_2nm$(102)	$P\bar{4}n2$(118)	$P4_2/mnm$(136)
		$k+l$	*l*	*l*	*k*		*P*-*nc*					*P*4*nc*(104)		*P*4/*mnc*(128)
	$h+k$				*k*		*Pn*--			*P*4/*n*(85)				*P*4/*nmm*(129)
	$h+k$			*l*	*k*		$P4_2/n$--			$P4_2/n$(86)				
	$h+k$		*l*	*l*	*k*		*Pn*-*c*							$P4_2/nmc$(137)
	$h+k$	*k*			*k*		*Pnb*-							*P*4/*nbm*(125)
	$h+k$	*k*	*l*	*l*	*k*		*Pnbc*							$P4_2/nbc$(133)
	$h+k$	*l*		*l*	*k*		*Pnc*-							$P4_2/ncm$(138)
	$h+k$	*l*	*l*	*l*	*k*		*Pncc*							*P*4/*ncc*(130)
	$h+k$	$k+l$		*l*	*k*		*Pnn*-							$P4_2/nnm$(134)
	$h+k$	$k+l$	*l*	*l*	*k*		*Pnnc*							*P*4/*nnc*(126)
$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	*l*	*l*	*k*		*I*---	*I*4(79)	$I\bar{4}$(82)	*I*4/*m*(87)	*I*422(97)	*I*4*mm*(107)	$I\bar{4}2m$(121) $I\bar{4}m2$(119)	*I*4/*mmm*(139)
$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	*l*	$l=4n$	*k*		$I4_1$--	$I4_1$(80)			$I4_122$(98)			
$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	*	$l=4n$	*k*	*h*	*I*--*d*					$I4_1md$(109)	$I\bar{4}2d$(122)	
$h+k+l$	$h+k$	*k*,*l*	*l*	*l*	*k*		*I*-*c*-					*I*4*cm*(108)	$I\bar{4}c2$(120)	*I*4/*mcm*(140)
$h+k+l$	$h+k$	*k*,*l*	*	$l=4n$	*k*	*h*	*I*-*cd*					$I4_1cd$(110)		
$h+k+l$	*h*,*k*	$k+l$	*l*	$l=4n$	*k*		$I4_1/a$--			$I4_1/a$(88)				
$h+k+l$	*h*,*k*	$k+l$	*	$l=4n$	*k*	*h*	*Ia*-*d*							$I4_1/amd$(141)
$h+k+l$	*h*,*k*	*k*,*l*	*	$l=4n$	*k*	*h*	*Iacd*							$I4_1/acd$(142)

* 条件：$2h+l=4n$；*l*.

附表 8(c) 三角晶系，Laue 类 3 和 $\bar{3}m$

反射条件				消光符号	Laue 类							
					3		$3m1(3\ 2/m1)$ $\bar{3}m$			$31m(31\ 2/m)$		
六角坐标轴					点 群							
$hkil$	$hh0l$	$h\overline{h2h}l$	$000l$		3	$\bar{3}$	321 32	$3m1$ $3m$	$\bar{3}m1$ $\bar{3}m$	312	$31m$	$\bar{3}1m$
				P---	$P3(143)$	$P\bar{3}(147)$	$P321(150)$	$P3m1(156)$	$P\bar{3}m1(164)$	$P312(149)$	$P31m(157)$	$P\bar{3}1m(162)$
			$l=3n$	$P3_1$--	$\{P3_1(144)$ $P3_2(145)\}$		$\{P3_121(152)$ $P3_221(154)\}$			$\{P3_112(151)$ $P3_212(153)\}$		
		l	l	P--c							$P31c(159)$	$P\bar{3}1c(163)$
	l		l	P-c-				$P3c1(158)$	$P\bar{3}c1(165)$			
$-h+k+l=3n$	$h+l=3n$	$l=3n$	$l=3n$	R(obv)--[1]	$R3(146)$	$R\bar{3}(148)$	$R32(155)$	$R3m(160)$	$R\bar{3}m(166)$			
$-h+k+l=3n$	$h+l=3n;l$	$l=3n$	$l=6n$	R(obv)-c				$R3c(161)$	$R\bar{3}c(167)$			
$h-k+l=3n$	$-h+l=3n$	$l=3n$	$l=3n$	R(rev)--	$R3(146)$	$R\bar{3}(148)$	$R32(155)$	$R3m(160)$	$R\bar{3}m(166)$			
$h-k+l=3n$	$-h+l=3n;l$	$l=3n$	$l=6n$	R(rev)-c				$R3c(161)$	$R\bar{3}c(167)$			

菱面体坐标轴			消光符号	点 群				
hkl	hhl	hhh		3	$\bar{3}$	32	$3m$	$\bar{3}m$
			R--	$R3(146)$	$R\bar{3}(148)$	$R32(155)$	$R3m(160)$	$R\bar{3}m(166)$
	l	h	R-c				$R3c(161)$	$R\bar{3}c(167)$

1) obv 表示正放置，rev 表示逆放置，表中以正放置作为标准的放置，逆放置→正放置的变换是 $a(\mathrm{obv})=-a(\mathrm{rev}), b(\mathrm{obv})=-b(\mathrm{rev}), c(\mathrm{obv})=c(\mathrm{rev})$.

附表 8(f)　六角晶系，Laue 类 $6/m$ 和 $6/mmm$

反射条件			消光符号	Laue 类						
				$6/m$			$6/mmm(6/m\ 2/m\ 2/m)$			
				点　群						
$h\bar{h}0l$	$hh\overline{2h}l$	$000l$		6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$\bar{6}2m$ $\bar{6}m2$	$6/mmm$
			$P---$	$P6(168)$	$P\bar{6}(174)$	$P6/m(175)$	$P622(177)$	$P6mm(183)$	$P\bar{6}2m(189)$	$P6/mmm(191)$
									$P\bar{6}m2(187)$	
		l	$P6_3--$	$P6_3(173)$		$P6_3/m(176)$	$P6_322(182)$			
		$l=3n$	$P6_2--$	$\{P6_2(171)$ $P6_4(172)\}$			$\{P6_222(180)$ $P6_422(181)\}$			
		$l=6n$	$P6_1--$	$\{P6_1(169)$ $P6_5(170)\}$			$\{P6_122(178)$ $P6_522(179)\}$			
	l	l	$P--c$					$P6_3mc(186)$	$P\bar{6}2c(190)$	$P6_3/mmc(194)$
l		l	$P-c-$					$P6_3cm(185)$	$P\bar{6}c2(188)$	$P6_3/mcm(193)$
l	l	l	$P-cc$					$P6cc(184)$		$P6/mcc(192)$

附表 8(g) 立方晶系，Laue 类 $m\bar{3}$ 和 $m\bar{3}m$

反射条件（除 205 号空间群外，指数可交换）[1]				消光符号	Laue 类				
					$m\bar{3}(2/m\bar{3})$		$m\bar{3}m(4/m\bar{3}2/m)$		
					点 群				
hkl	$0kl$	hhl	$00l$		23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
				$P---$	$P23(195)$	$Pm\bar{3}(200)$	$P432(207)$	$P\bar{4}3m(215)$	$Pm\bar{3}m(221)$
			l	$P2_1--$ $P4_2--$	$P2_13(198)$		 $P4_232(208)$		
			$l=4n$	$P4_1--$			$P4_132(213)$ $P4_332(212)$		
		l	l	$P--n$				$P\bar{4}3n(218)$	$Pm\bar{3}n(223)$
	k[1]		l	$Pa--$		$Pa\bar{3}(205)$			
	$k+l$		l	$Pn--$		$Pn\bar{3}(201)$			$Pn\bar{3}m(224)$
	$k+l$	l	l	$Pn-n$					$Pn\bar{3}n(222)$
$h+k+l$	$k+l$	l	l	$I---$	$I23(197)$ $I2_13(199)$	$Im\bar{3}(204)$	$I432(211)$	$I\bar{4}3m(217)$	$Im\bar{3}m(229)$
$h+k+l$	$k+l$	l	$l=4n$	$I4_1--$			$I4_132(214)$		
$h+k+l$	$k+l$	$2h+l=4n,l$	$l=4n$	$I--d$				$I\bar{4}3d(220)$	
$h+k+l$	k,l	l	l	$Ia--$		$Ia\bar{3}(206)$			
$h+k+l$	k,l	$2h+l=4n,l$	$l=4n$	$Ia-d$					$Ia\bar{3}d(230)$
$h+k,h+l,k+l$	k,l	$h+l$	l	$F---$	$F23(196)$	$Fm\bar{3}(202)$	$F432(209)$	$F\bar{4}3m(216)$	$Fm\bar{3}m(225)$
$h+k,h+l,k+l$	k,l	$h+l$	$l=4n$	$F4_1--$			$F4_132(210)$		
$h+k,h+l,k+l$	k,l	h,l	l	$F--c$				$F\bar{4}3c(219)$	$Fm\bar{3}c(226)$
$h+k,h+l,k+l$	$k+l=4n,k,l$	$h+l$	$l=4n$	$Fd--$		$Fd\bar{3}(203)$			$Fd\bar{3}m(227)$
$h+k,h+l,k+l$	$k+l=4n,k,l$	h,l	$l=4n$	$Fd-c$					$Fd\bar{3}c(228)$

1）205 号空间群只允许循环交换，反射条件是 $0kl: k=2n; h0l: l=2n; hk0: h=2n$。

汉英名词对照索引

一　画

二　画

三　画

四　画

五　画

六 画

七 画

八 画

九 画

十 画

十一画

十二画

十三画以上

外 文 字 头